



Universidade Nova de Lisboa  
Faculdade de Ciência e Tecnologia  
*Departamento de Química*



## **Estudo de adsorção em leito fixo para o sistema heptano/tolueno/sílica gel usando líquidos iónicos como fase móvel**

Por:

Branca Teixeira Bernardo

*Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica*

### **Orientador**

Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota (FCT/UNL)

### **Co-Orientador**

Doutor Rui Rodrigues (FCT/UNL)

### **Composição do júri**

#### **Arguente**

Prof. Doutor Mário Eusébio (FCT/UNL)

#### **Vogais**

Prof. Doutor Svetlozar Velizarov (FCT/UNL)

Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota (FCT/UNL)

Doutor Rui Rodrigues (FCT/UNL)

Monte de Caparica

Outubro de 2011



Universidade Nova de Lisboa  
Faculdade de Ciência e Tecnologia  
*Departamento de Química*



## **Estudo de adsorção em leito fixo para o sistema heptano/tolueno/sílica gel usando líquidos iónicos como fase móvel**

Por:

Branca Teixeira Bernardo

*Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica*

### **Orientador**

Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota (FCT/UNL)

### **Co-Orientador**

Doutor Rui Rodrigues (FCT/UNL)

### **Composição do júri**

#### **Arguente**

Prof. Doutor Mário Eusébio (FCT/UNL)

#### **Vogais**

Prof. Doutor Svetlozar Velizarov (FCT/UNL)

Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota (FCT/UNL)

Doutor Rui Rodrigues (FCT/UNL)

Monte de Caparica

Outubro de 2011

*Indicação dos direitos de cópia*

A faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram na realização desta tese de dissertação.

Entre elas:

Ao meu orientador Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota.

Ao meu co-orientador Doutor Rui Rodrigues, pela atenção dispensada e todo o apoio.

Ao Mestre Ricardo Silva pelos conselhos, por todo o apoio e orientação prestadas nestes meses trabalho.

A Doutora Isabel Esperança pela simpatia e ajuda neste trabalho.

Aos meus pais, irmãos, tios, primos e sobrinhos que sempre acreditaram em mim, e estiveram ao meu lado.

A todos,  
MUITO OBRIGADA.

## Resumo

O Leito-Móvel simulado (LMS) é uma técnica de separação contínua por adsorção em multi-coluna com várias aplicações. Incorporando o princípio de operação em contracorrente, o LMS é orientado para separações difíceis, uma vez que melhora significativamente a eficiência da separação. O LMS adquiriu recentemente uma grande importância, devido aos benefícios económicos que apresenta nas áreas farmacêutica, química fina, biotecnologia, produção de açúcares e petroquímica.

Geralmente, o LMS é aplicado em separações de fase líquida e requer um desorvente/solvente para efectuar a dessorção/regeneração do adsorvente, as quais podem envolver eluição ou dessorção por substituição. As correntes de produto (extracto e refinado) são subsequentemente direccionadas para fraccionadores, para separação e reutilização do solvente no processo. Normalmente, tal é conseguido por destilação, onde o solvente tem um ponto de ebulição distinto relativamente à mistura alimentada. Esta é a principal desvantagem do LMS à escala industrial.

O objectivo final desde projecto é o estudo da substituição do solvente tradicional por um líquido iónico, de modo a tratar misturas economicamente atraentes, condensáveis ou vaporizáveis, mas difíceis de separar pelos meios usuais. As misturas-alvo são assim compostas por espécies com pontos de ebulição semelhantes ou que formam azeótropos. Um exemplo típico é a separação de heptano e tolueno.

Realizaram-se experiências de adsorção em leito fixo de misturas de heptano/tolueno diluídas em líquido iónico diclamida tetradecil(trihexil) fosfónio (CYPHOS 105) para caracterizar o equilíbrio de adsorção dos dois componentes na presença do líquido. O adsorvente seleccionado foi sílica gel com tamanho de partículas de 30  $\mu\text{m}$  e um diâmetro médio de poros de 60 Å. Monitorizaram-se as curvas de ruptura usando dois sensores ópticos, um espectrómetro de UV e um detector de índice de refacção, para determinação das concentrações individuais dos dois solutos à saída da coluna.

A cinética de adsorção é limitada pela transferência de massa na superfície externa da partícula devido à elevada viscosidade do líquido iónico utilizado. Como o adsorvente seleccionado não tem uma selectividade elevada para a separação do sistema heptano/tolueno, o sistema de adsorção tem que ser operado com velocidades lineares baixas para facilitar a cinética de adsorção.

## Abstract

The simulated moving-bed (SMB) is a technique for continuous separation by adsorption in multi-column with various applications. Incorporating the principle of countercurrent operation, the SMB is more suitable for difficult separations, since it significantly improves the efficiency of the separation. The SMB has recently acquired a great importance due to its economic benefits, mainly in the areas of pharmaceuticals, fine chemicals, biotechnology, production of sugar and petrochemical industries.

Generally, the SMB is applied in liquid phase separations and requires a desorbent/solvent to perform the desorption/regeneration of the adsorbent, which may involve elution or desorption by replacement. The product streams (extract and raffinate) are subsequently targeted for fractionation, for separation and reuse of the solvent in the process. Normally, this is achieved by distillation, where the solvent has a boiling point relatively different to the mix fed. This is the main drawback of SMB on an industrial scale.

The ultimate aim of the study is replacing the traditional solvent by an ionic liquid, in order to treat economically attractive mixtures, condensable or vaporizable, but difficult to separate by usual methods. The target mixtures are thus composed of species with similar boiling points or that form azeotropes. A typical example is the separation of heptane and toluene.

Experiments were carried out in fixed bed adsorption of mixtures of heptane/toluene diluted in ionic liquid tetradecyl diclamida (trihexil) phosphonium (CYPHOS 105) to characterize the equilibrium adsorption of the two components in the presence of liquid. The selected adsorbent was silica gel with particle size of  $35\mu\text{m}$  and average pore diameter of  $60\text{\AA}$ . The breakthrough curves were monitored using two optical sensors, a UV spectrometer and a refractive-index detector, in order to obtain the concentration of the individual solutes at the column outlet.

The adsorption kinetics is limited by mass transfer on the outer surface of the particle due to the high viscosity of the used ionic liquid. Because the selected adsorbent has a low selectivity for the separation of the mixture heptane/toluene, the adsorption system must be operated at low linear velocities to promote the adsorption kinetics.

# Índice de matérias

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJECTIVO E MOTIVAÇÃO .....	3
1.2 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO MAIS COMUNS .....	3
1.2.1 <i>Isotérmica de Henry</i> .....	3
1.2.2 <i>Isotérmica de Langmuir</i> .....	4
1.2.3 <i>Isotérmica de Freundlich</i> .....	4
1.3 ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS - LEITO FIXO.....	4
1.3.1 <i>Classificação e tipos de adsorventes</i> .....	5
1.3.2 <i>Zeólitos</i> .....	8
1.3.3 <i>Sílica-gel</i> .....	9
1.3.4 <i>Classificação dos poros</i> .....	10
1.4 MODELAÇÃO DE UMA COLUNA CROMATOGRÁFICA.....	10
1.4.1 <i>Balanço material à coluna</i> .....	11
1.4.2 <i>Modelo de equilíbrio dispersivo</i> .....	13
1.4.3 <i>Condições iniciais e fronteira</i> .....	14
1.5 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO .....	14
1.5.1 <i>Métodos estáticos – batch method</i> .....	14
1.5.2 <i>Métodos estáticos – Adsorption-desorption method</i> .....	15
1.6.1 <i>Métodos dinâmicos – Análise Frontal</i> .....	15
1.6.1 <i>Métodos dinâmicos – Método Inverso</i> .....	16
1.7 HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC) .....	16
1.7.1 <i>Características das colunas usadas em HPLC</i> .....	17
1.7.2 <i>Características das fases móveis usadas em HPLC</i> .....	17
1.7.3 <i>Detectores utilizados em HPLC</i> .....	18
1.8 TENSÃO SUPERFICIAL E ÂNGULOS DE CONTACTO .....	18

1.9 LíQUIDOS IÔNICOS .....	19
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>20</b>
2.1 REAGENTES UTILIZADOS .....	20
2.1.1 Solutos em estudo – <i>n</i> -heptano e tolueno .....	20
2.1.2 Eluentes utilizados – Benzeno, Cyphos 105.....	21
2.1.3 Fases estacionárias utilizadas – Zeólito 5A e Sílica-gel .....	22
2.1.4 Equipamento utilizado.....	23
2.1.5 Método utilizados .....	23
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
3.1 DETERMINAÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTACTO, TENSÃO SUPERFICIAL E DENSIDADE.....	24
3.2 PULSOS REALIZADOS NO SISTEMA ZEÓLITO 5A/BENZENO .....	24
3.2.1 Pulsos de <i>n</i> -heptano .....	25
3.2.2 Pulsos de tolueno .....	28
3.3 PULSOS REALIZADOS NO SISTEMA SÍLICA-GEL/BENZENO .....	31
3.3.1 Pulso de <i>n</i> -heptano.....	31
3.3.1 Pulso de tolueno .....	32
3.3.1 Pulso de <i>n</i> -heptano e tolueno .....	32
3.4 PULSOS REALIZADOS NO SISTEMA SÍLICA-GEL/LÍQUIDO IÔNICO .....	33
3.4.1 Pulsos de <i>n</i> -heptano .....	33
3.4.2 Pulsos de tolueno .....	34
3.4.2 Parâmetros cromatográficos e cálculo da constante de Henry.....	35
3.4.3 Simulação das experiências efectuadas para os dois solutos .....	38
<b>4. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>43</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>46</b>



## Índice de figuras

Figura 1 definições de adsorção e sistema cromatográfico.....	2
Figura 2 princípio de cromatografia por adsorção .....	3
Figura 3 ilustração do escoamento de um fluido através de um leito fixo. ....	5
Figura 4 diferentes formas e tamanhos dos materiais para empacotamento de colunas.....	6
Figura 5 – a) Zeólito-faujasita e b) Zeólito ZSM-5 .....	9
Figura 6 princípios de um balanço de massa de uma coluna cromatográfica .....	11
Figura 7 balanço material a um volume diferencial .....	11
Figura 8 esquema de um sistema HPLC.....	16
Figura 9 ângulos de contacto .....	19
Figura 10 variação da viscosidade com a temperatura e composição. ....	22
Figura 11 medição de ângulos de contacto.....	24
Figura 12 injeção de 250 µL de uma solução contendo 5% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel.....	25
Figura 13 injeção de 250 µL de uma solução contendo 10% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel.....	25
Figura 14 injeção de 250 µL de uma solução contendo 15% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel.....	26
Figura 15 injeção de 250 µL de uma solução contendo 20% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel.....	26
Figura 16 sobreposição das respostas da coluna aos pulsos injectados. ....	27
Figura 17 Resumo dos volumes eluídos para as diferentes composições de entrada.....	27
Figura 18 injeção de 250 µL de uma solução contendo 5% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. ....	28
Figura 19 injeção de 250 µL de uma solução contendo 10% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel.....	28
Figura 20 injeção de 250 µL de uma solução contendo 25% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel.....	29
Figura 21 injeção de 250 µL de uma solução contendo 50% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel.....	29
Figura 22 sobreposição das respostas da coluna aos pulsos injectados. ....	30
Figura 23 Resumo dos volumes eluídos para as diferentes composições de entrada .....	30
Figura 24 injeção de 250 µL de uma solução contendo 5% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel.....	31
Figura 25 injeção de 250 µL de uma solução contendo 5% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. ....	32

Figura 26 injeção de 250 $\mu$ L de uma solução contendo 10% (v/v) em tolueno e 10% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel.....	32
Figura 27 sobreposição das experiências realizadas para injeções de 350 $\mu$ L com diferentes composições de n-heptano em líquido iônico.....	33
Figura 28 resumo das experiências realizadas para injeções de 350 $\mu$ L com diferentes composições de n-heptano em líquido iônico.....	33
Figura 29 sobreposição das experiências realizadas para injeções de 350 $\mu$ L com diferentes composições de tolueno em líquido iônico.....	34
Figura 30 resumo das experiências realizadas para injeções de 350 $\mu$ L com diferentes composições de n-heptano em líquido iônico.....	34
Figura 31 isotérmicas de adsorção do n-heptano e tolueno no sistema sílica-gel/Líquido iônico. ....	38
Figura 32 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em n-heptano de 2.5% (v/v). ....	39
Figura 33 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em n-heptano de 5.0% (v/v). ....	39
Figura 34 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em n-heptano de 7.5% (v/v). ....	40
Figura 35 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em n-heptano de 10.0%(v/v). ....	40
Figura 36 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em tolueno de 2.5% (v/v). .	41
Figura 37 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em tolueno de 5.0% (v/v) ..	41
Figura 38 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em tolueno de 8.0% (v/v) ..	42
Figura 39 simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em tolueno de 11.0% (v/v)	42

## Índice de tabelas

Tabela 1 Entalpias de adsorção .....	1
Tabela 2 Características dos diferentes sólidos para o sistema HPLC .....	7
Tabela 3 Sólidos microporosos mais utilizados como suporte no sistema HPLC.....	8
Tabela 4 Classificação dos poros.....	10
Tabela 5 Propriedades dos solutos utilizados: n-heptano e tolueno.....	20
Tabela 6 Propriedades do Benzeno .....	21
Tabela 7 Propriedades do líquido iônico escolhido – Chypos IL 105 .....	21
Tabela 8 Valores experimentais para a densidade e tensão superficial do líquido iônico Cyphos IL 105 .....	24
Tabela 9 Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com n-heptano para o sistema sílica-gel/benzeno.....	35
Tabela 10 Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com n-heptano para o sistema sílica-gel/líquido iônico. ....	35
Tabela 11 Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com tolueno para o sistema sílica gel/benzeno.....	35
Tabela 12 Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com tolueno para o sistema sílica gel/líquido iônico.....	36
Tabela 13 Cálculo do número de pratos teóricos ( $N$ ) e $HETP = L/N$ para o sistema sílica-gel/benzeno com n-heptano. ....	36
Tabela 14 Cálculo do número de pratos teóricos ( $N$ ) e $HETP = L/N$ para o sistema sílica-gel/líquido iônico com n-heptano. ....	36
Tabela 15 Cálculo do número de pratos teóricos ( $N$ ) e $HETP = L/N$ para o sistema sílica-gel/benzeno com tolueno.....	37
Tabela 16 Cálculo do número de pratos teóricos ( $N$ ) e $HETP = L/N$ para o sistema sílica-gel/líquido iônico com tolueno.....	37
Tabela 17 Valores calculados para a constante de Henry para cada soluto para o sistema sílica gel/benzeno. ...	37
Tabela 18 Valores calculados para a constante de Henry para cada soluto para o sistema sílica gel/líquido iônico. ....	38

## 1. Introdução

O estudo do fenómeno de adsorção tem merecido grande importância nas últimas décadas [1- 4], especialmente no desenvolvimento de novas tecnologias separativas. Estas tecnologias fazem uso da adsorção selectiva dos componentes (adsorvatos) a separar quando colocados em contacto com um sólido poroso (adsorvente). De acordo com a natureza das moléculas e a superfície do adsorvente podemos obter as seguintes combinações de fases:

- Adsorvato gasoso/Adsorvente sólido;
- Adsorvato líquido/Adsorvente sólido;
- Adsorvato gasoso/ Adsorvente líquido;
- Adsorvato líquido/Adsorvente líquido.

A nível molecular, o processo de adsorção é definido como a formação de uma ligação entre a superfície do adsorvente e as moléculas livres na fase fluída. Estas ligações podem ser de diferentes naturezas e portanto ter forças distintas. Em geral, distinguem-se dois tipos de adsorção: adsorção física ou adsorção química [5] (Atkins, 1990).

A adsorção física é caracterizada por ligações fracas compostas por forças de van der Waals, como o caso de dipolos, e forças dispersivas ou de indução. Este tipo de forças são mais fracas que as ligações intramoleculares, mantendo-se assim a identidade química das moléculas adsorvidas e o processo de adsorção é reversível. A adsorção química é um processo muito específico e exige vencer uma barreira energética. As ligações têm a sua origem em forças de valência, sendo equivalentes a ligações covalentes; neste caso, as moléculas que se ligam ao adsorvente podem sofrer alteração da sua identidade química, em virtude da sua alteração ou coordenação com grupos moleculares existentes na superfície do adsorvente.

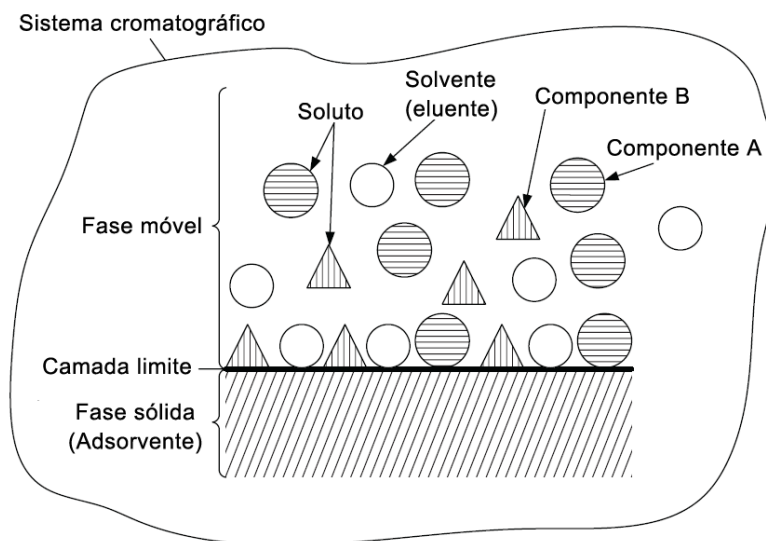
A tabela 1 apresenta valores padrão para as entalpias de adsorção nos casos de adsorção física ou química e das condições da fase móvel.

**Tabela 1** Entalpias de adsorção

	<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>	<b>Referência</b>
<b>Fase gasosa</b>	$1.5 \Delta h_{\text{vap}}$	$2-3 \Delta h_{\text{vap}}$	Ruthven, 1984
<b>Fase líquida</b>	$<50 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\geq 60-450 \text{ kJ mol}^{-1}$	Kümmel and Worch, 1990

Um sistema cromatográfico baseia-se num processo de adsorção reversível, através do qual se enriquece selectivamente os componentes a separar em cada uma das fases. Isto permite recolher o

soluto menos adsorvido directamente na fase fluída; através de dessorção recolhe-se o componente mais adsorvido e reutiliza-se o suporte sólido.



**Figura 1** definições de adsorção e sistema cromatográfico

No caso de a fase fluída ser um gás, a energia libertada no passo de adsorção pode provocar um aumento da temperatura deste, devido à baixa capacidade calorífica volumétrica, ao contrário das fases líquidas, em que capacidade calorífica volumétrica é cerca de  $10^2$  a  $10^3$  superior, podendo assim ser desprezada a sua influencia na temperatura do processo.

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas de leito fixo de materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações em Engenharia Química [6]. Além de processos industriais, estes incluem processos cromatográficos para propósitos preparativos e analíticos [7]. Existem vários factores na dinâmica do processo de adsorção em colunas de leito fixo que dificultam a sua modelação e simulação como a não-linearidade das isotérmicas de equilíbrio de adsorção em que a competição dos solutos por sítios adsorventes é uma dos principais causas, a resistência à transferência de massa entre a fase fluída e a fase sólida e fenómenos de dispersão hidrodinâmicos [6].

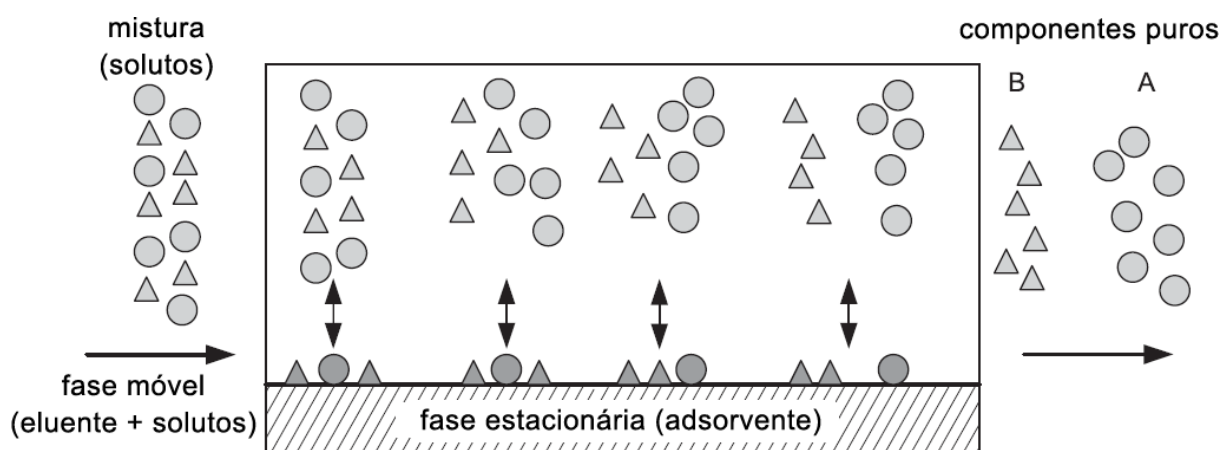


Figura 2 princípio de cromatografia por adsorção

## 1.1 Objectivo e motivação

O presente trabalho tem como objectivo o estudo do equilíbrio adsorção de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos em diferentes adsorventes, utilizando-se para tal o método cromatográfico, num sistema em que temos solutos líquidos (n-heptano e tolueno) e um suporte sólido (zeólito 5A ou sílica-gel). O solvente (fase móvel) é um hidrocarboneto ou um líquido iónico. O estudo do equilíbrio de adsorção é realizado através da variação nos parâmetros operacionais do sistema. São testadas duas fases estacionárias diferentes: o zeólito 5A e sílica-gel.

## 1.2 Isotérmicas de adsorção mais comuns

### 1.2.1 Isotérmica de Henry

O tipo mais simples de isotérmica é o modelo descrito por Henry. Neste, a gama de concentrações dos solutos é baixa, não ocorrendo interacção entre as moléculas do adsorvato nem uma completa saturação do adsorvente.

A relação entre a concentração na fase líquida e a fase sólida pode ser descrita de forma linear:

$$q^* = h \times c^* \quad (\text{eq.1.1})$$

Onde  $h$  é a contante de Henry, e  $q^*$  e  $c^*$  são as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase sólida e na fase líquida, respectivamente.

### 1.2.2 Isotérmica de Langmuir

É o primeiro modelo de isotérmica que assume uma cobertura em monocamada na superfície do adsorvente. Este modelo parte de vários pressupostos importantes:

- I. Todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- II. Cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- III. A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- IV. Quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

As equações de Langmuir [8,9,10] na sua forma original (a) e linearizada (b) são:

$$q^* = q_s \frac{bc^*}{1 + bc^*} \quad (\text{eq.1.2.a})$$

$$\frac{c^*}{q^*} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{q_s} c^* \quad (\text{eq.1.2.b})$$

Onde  $q_s$  é a capacidade de adsorção em monocamada,  $b$  é a constante de Langmuir e  $q^*$  e  $c^*$  são as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase sólida e na fase líquida, respectivamente.

### 1.2.3 Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich [10] é uma relação empírica e aplica-se normalmente a processos onde a adsorção ocorre em superfícies não homogéneas, sendo descrita através da seguinte relação:

$$q^* = K_F \times c^{*n} \quad (\text{eq.1.3})$$

onde  $K_F$  e  $n$  são constantes, e  $q^*$  e  $c^*$  são as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e na fase líquida, respectivamente. O valor de  $n$  descreve o grau de heterogeneidade da superfície ( $n > 1$  quando a isotérmica é favorável e  $n < 1$  quando a isotérmica de adsorção é desfavorável). Esta isotérmica de adsorção assume a ocorrência de multicamadas.

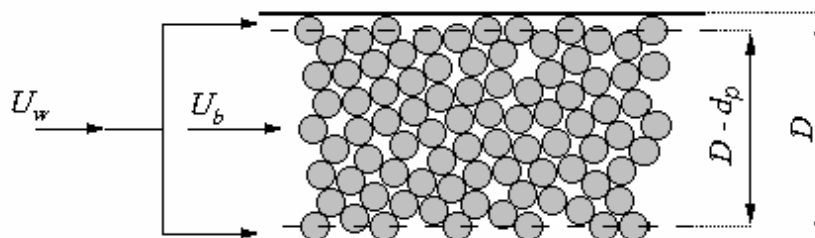
## 1.3 Escoamento em meios porosos - Leito Fixo

O escoamento de fluidos (líquidos ou gases) através de leitos de partículas (leito fixo) é uma prática muito comum. Em muitas operações industriais a fase fluida escoa através de uma fase sólida particulada (fase estacionária). As colunas empacotadas são equipamentos muito utilizados em reacções com catalisadores, adsorção de solutos, leitos de filtração, etc.

Um dos principais objectivos de um leito de partículas é promover contacto íntimo entre as fases envolvidas no processo (fase fluida gasosa e/ou líquida com a fase estacionária/partículas ou entre

diferentes fases fluidas). O material de empacotamento pode ser: esferas, partículas irregulares, cilindros, diversos tipos de materiais disponíveis para a comercialização [11].

Num escoamento em leito fixo, o fluido passa através de um leito de partículas a baixas velocidades, apenas percorrendo os espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias (porosidade do leito).



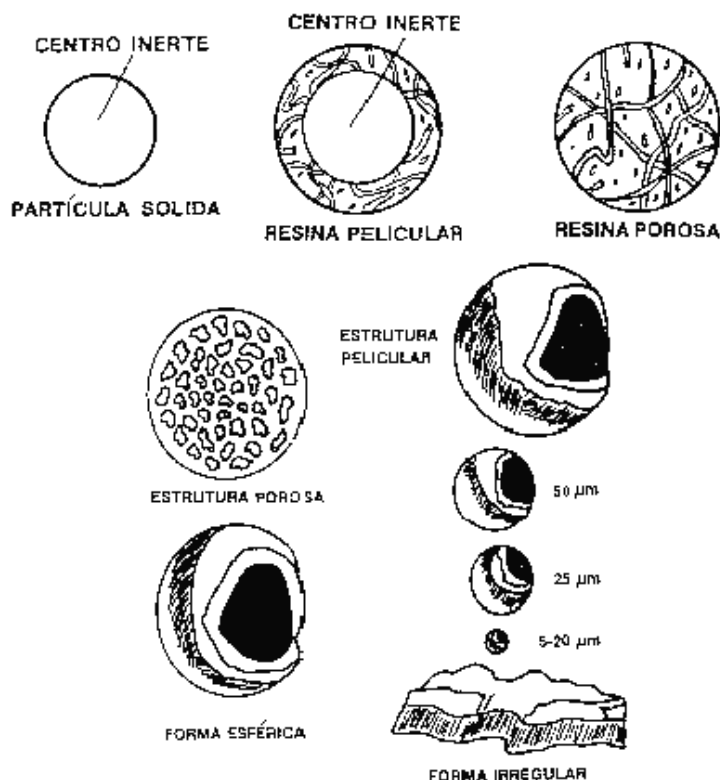
**Figura 3** ilustração do escoamento de um fluido através de um leito fixo.

### 1.3.1 Classificação e tipos de adsorventes

Os adsorventes podem ser classificados de duas formas: adsorventes cristalinos e amorfos. O adsorvente cristalino mais conhecido é o zeólito, a qual apresenta uma porosidade regular com aberturas compreendidas entre 3 a 10Å, conforme o tipo de estrutura. No caso dos adsorventes amorfos, os mais comuns são: os de dióxidos de silício (sílica gel -  $\text{SiO}_2$ ), alumina activada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e o carvão activado. O carvão activado apresenta uma distribuição de tamanho dos poros não uniforme. Devido à sua grande área específica, este possui várias aplicações em processos industriais, os quais dependem da natureza da interacção entre o adsorvente e o adsorvato [11].

A figura 4 apresenta esquematicamente algumas formas mais comuns de partículas para cromatografia de líquidos.





**Figura 4** diferentes formas e tamanhos dos materiais para empacotamento de colunas

Para obter uma distribuição homogênea do leito em toda a extensão da coluna, de forma a aumentar a eficiência da separação, as partículas devem ter a menor variação de diâmetro possível. As partículas esféricas são preferíveis às partículas irregulares, mas as últimas apresentam um menor custo de fabrico.

O tamanho da partícula controla o processo de difusão das moléculas de soluto ao penetrar e sair dos poros da partícula. Quanto maior o tamanho da partícula porosa, mais lento será o processo de difusão e, como consequência, mais lenta será a transferência de massa entre a fase estacionária e a fase móvel. Um modelo muito utilizado para descrever a cinética de adsorção é o modelo de força motriz linear, que mostra que o coeficiente global de transferência de massa é proporcional ao coeficiente de difusão e inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro de partícula. O tamanho das partículas influencia a resolução do sistema cromatográfico: um aumento da velocidade da fase móvel, para se obter análises rápidas, diminui o tempo médio de contacto entre o soluto na fase móvel que flui em torno da partícula e o volume poroso da partícula devido à resistência à transferência de massa intraparticular. Isto resulta no alargamento dos picos. Com a diminuição do tamanho da partícula, a fluxo de transferência de massa intraparticular aumenta significativamente, permitindo obter análises rápidas, e sem perda de eficiência. O preço a pagar com a diminuição do tamanho da partícula é o aumento da perda de carga na coluna. Estas explicações justificam porque

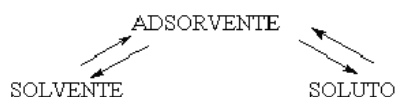
no sistema HPLC utilizam-se somente materiais porosos cujas partículas tem tamanho menor do que 30  $\mu\text{m}$ , com a excepção da permuta iónica.

Outros tipos de materiais utilizados são partículas esféricas, geralmente vítreas, não porosas, recobertas por uma camada muito fina de um adsorvente poroso, de porosidade superficial ou de centro não poroso. A tabela 4 apresenta um resumo das propriedades gerais dos sólidos peliculares e porosos em função dos tamanhos de suas partículas.

**Tabela 2** Características dos diferentes sólidos para o sistema HPLC

	<b>Irregulares (&gt; 30 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosos esféricos (&gt; 30 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Esféricos ou irregulares (5 - 10 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Peliculares Esféricos (&gt; 30 <math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Eficiência</b>	Baixa a moderada	Baixa a moderada	Alto	Moderada a alta
<b>Velocidade de análise</b>	Moderada	Moderada	Rápida	Rápida
<b>Facilidade de enchimento</b>	Razoável	Boa	Razoável	Excelente
<b>Quantidade de amostra</b>	Grande	Grande	Grande	Pequena
<b>Permeabilidade da coluna</b>	Alta	Alto	Baixa	Muita alta
<b>Capacidade</b>	Alto	Alto	Alta	Baixa
<b>Custo</b>	Baixo	Moderado	Alto	Moderado a alto

A separação cromatográfica baseia-se na competição que existe entre moléculas de adsorvato e as moléculas de solvente livres em ocupar os sítios activos na superfície de um sólido (fase estacionária). O equilíbrio estabelecido é:



Para que uma molécula de soluto possa ser adsorvida na fase estacionária, é necessário que uma ou mais moléculas de solvente sejam deslocadas da superfície. Se o adsovente possui uma superfície polar (p. ex. sílica e alumina), os grupos apolares terão pouca afinidade por essa superfície e não irão deslocar a molécula de soluto da superfície, não sendo por isso retidos. Grupos funcionais polares capazes de formar pontes de hidrogénio terão fortes afinidades pela superfície e serão fortemente retidos. Moléculas polarizáveis (p. ex: moléculas aromáticas) irão apresentar interação dipolo induzido-dipolo com a superfície do adsorvente e, portanto, também serão retidas; o grau de retenção depende da polarização de cada molécula ou grupo funcional. É importante que as partículas da fase estacionária apresentem uma grande área de superfície, isto é, um grande número de sítios activos.

**Tabela 3** Sólidos microporosos mais utilizados como suporte no sistema HPLC

<b>Tipo</b>	<b>Nome</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Diâmetro de partículas (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Sílica (esférica)</b>	ADSORBOSPHERE HS-SI	Alltech	3,5,10
	BAKERBOND-SI	J.T.Baker	3,5
	CHROMSPHERE	ChromPack	5
	LI CHROSPHERE-SI	E.Merck	3,5,10
<b>Sílica (irregular)</b>	LI CHROSORB-SI	E.Merck	5,7,10
<b>Alumina (irregular)</b>	LI CHROSORB ALOX-T	E.Merck	5,10
<b>Carbono grafitizado</b>	HYPERCARB	Shandon	7
<b>Polímero de estireno-divinilbenzeno</b>	POLYSPHERE	E.Merck	10

### 1.3.2 Zeólitos

Os zeólitos são silicatos hidratados de alumínio do grupo dos alcalinos terrosos. A sua estrutura cristalina é formada pela união de unidades primárias de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ . Esta união ocorre através de átomos de oxigénio, que assim dão origem a uma rede uniforme de microporos de dimensões moleculares, por onde partículas externas podem circular. Possuem cristais com um diâmetro na ordem dos micrómetros. Este tipo de material é facilmente sintetizado e é encontrado na forma de grãos com tamanho e geometria variáveis existindo mais de 40 espécies naturais e 150 espécies sintéticas.

Os zeólitos são dos adsorventes mais higroscópicos, o que lhe propicia uma alta capacidade de adsorção. No entanto comparando com a sílica-gel, o zeólito necessita de uma temperatura de reactivação mais elevada, o que dificulta a sua utilização em sistemas dessecantes que desejam utilizar energia solar como fonte de calor regenerativa.

As suas principais aplicações encontram-se no sector petroquímico, na separação de gases e desidratação em geral. Na figura 3 são apresentados alguns exemplos de zeólitos [12,13]:

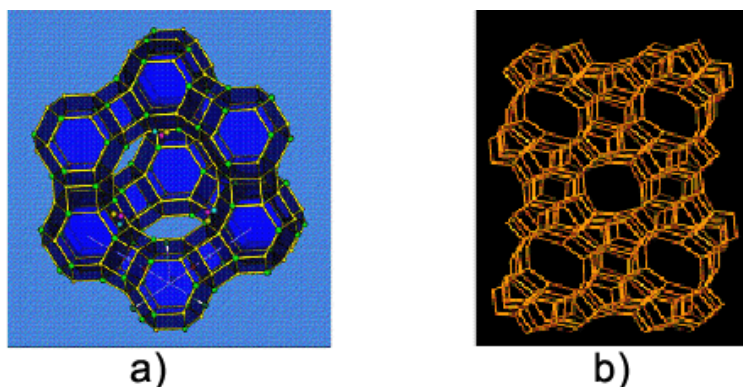


Figura 5 – a) Zeólito-faujasita e b) Zeólito ZSM-5

### 1.3.3 Sílica-gel

A sílica-gel é obtida por desidratação parcial de polímeros do ácido salicílico. Este polímero aglomera-se sob forma de micropartículas aproximadamente esféricas, de dimensão razoavelmente uniforme, compreendida entre 2 e 20 nm. A microporosidade obtida é essencialmente dependente das dimensões originais das partículas. A forma esférica garante uma alta densidade aparente e facilita a passagem de fluidos reduzindo a queda de pressão em leitos, sem a formação de volumes mortos. A sua forma sem arestas e a superfície dura e lisa tornam-na resistente à abrasão. A sua fórmula química pode ser expressa como  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A sílica gel microporosa possui uma superfície bastante elevada podendo alcançar  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , o que proporciona uma alta capacidade dessecante chegando a adsorver por exemplo água no patamar de 40% do seu peso [11].

A regeneração ou activação ocorre quando a sílica é exposta a temperaturas na ordem dos  $90^\circ\text{C}$ . Em geral, nos processos de regeneração verifica-se uma perda na capacidade de adsorção de aproximadamente 10 a 20 % em função da fragmentação dos grânulos. Essa perda é compensada com adição de material virgem no processo de adsorção.

Destaca-se por não ser tóxica, quimicamente estável, ter boa resistência mecânica, baixo custo e relativa simplicidade estrutural.

### 1.3.4 Classificação dos poros

O tamanho dos poros individuais varia de acordo com os diferentes tipos de adsorventes, podendo desta forma ser classificados de acordo com o seu diâmetro. Os poros podem variar em tamanho e forma, num mesmo grão e entre grãos no adsorvente. Uma das características mais importantes é o diâmetro dos poros. Como não existe uma uniformidade nos poros de um sólido, utiliza-se um diâmetro médio para a sua classificação de acordo com a tabela 2.

**Tabela 4** Classificação dos poros

Classificação	Diâmetro médio dos poros $D_p$
<b>Microporos</b>	$D_p < 2 \text{ nm}$
<b>Mesoporos</b>	$2 < D_p < 50 \text{ nm}$
<b>Macroporos</b>	$D_p > 50 \text{ nm}$

Os microporos apresentam um potencial de interação significativamente maior do que os encontrados em poros maiores devido à proximidade das paredes, e a quantidade adsorvida é também aumentada. Nos mesoporos, ocorre condensação capilar, revelando uma isotérmica com histerese. Na gama macroporosa o seu diâmetro é tão grandes que virtualmente é impossível descrever a isotérmica em detalhe, devido à presença de pressões relativas muito próximas da unidade.

### 1.4 Modelação de uma coluna cromatográfica

Existem várias abordagens que poderão ser feitas aquando a modelação de uma coluna cromatográfica, bem como várias soluções analíticas descritas na literatura. Nestes modelos é comum considerar-se efeitos como:

- Convecção;
- Dispersão;
- Transferência de massa da fase fluída para a camada limite da partícula de adsorvente;
- Difusão nos poros da partícula;
- Difusão ao longo da superfície da partícula;
- Equilíbrio de adsorção, ou cinética de adsorção.

A figura 6 ilustra alguns destes efeitos para um exemplo unidimensional, em que os balanços materiais para a fase móvel e estacionária são derivados a partir de elementos de volume diferenciais.

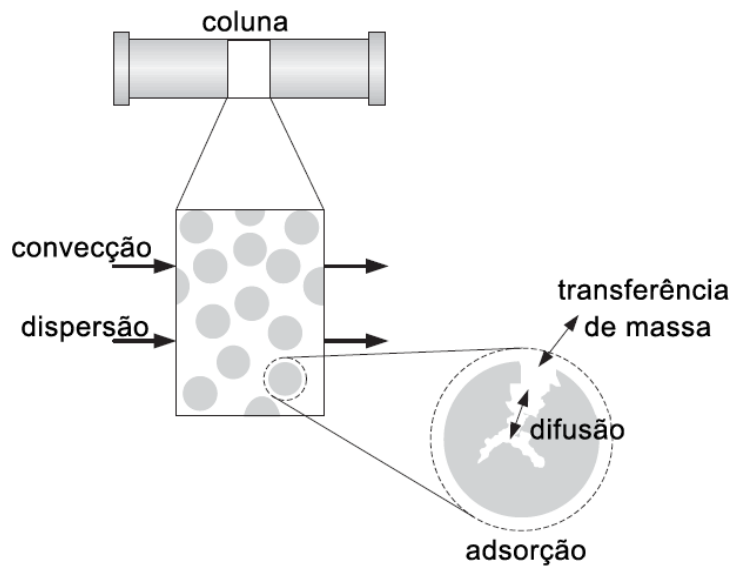


Figura 6 princípios de um balanço de massa de uma coluna cromatográfica

#### 1.4.1 Balanço material à coluna

A equação de balanço de massa foi obtido e estudado primeiro por Wicke [15] e mais tarde e de forma independente por Wilson [16] e DeVault [17], sob diferentes formas.

Existem alguns pressupostos a ter em conta ao realizar um balanço material a uma coluna cromatográfica. Desta forma assume-se que a coluna é unidimensional ou radialmente homogênea, mantendo-se constantes todas as propriedades da coluna e concentrações individuais dos solutos em determinada secção recta. As duas variáveis independentes sobre as quais iremos escrever o balanço material são o tempo  $t$  e o comprimento do leito  $z$ .

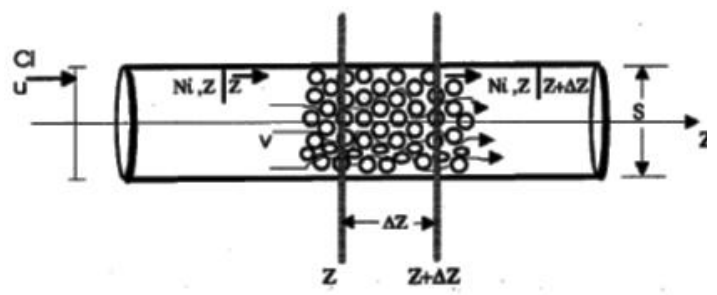


Figura 7 balanço material a um volume diferencial

O fluxo,  $N_{i,z}$ , do componente  $i$  que entra no volume diferencial em  $z$  é

$$N_{i,z} = \epsilon S \left( u c_i - D_{L,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (\text{eq.1.4})$$

onde  $\epsilon$  é a porosidade total do enchimento da coluna,  $S = \pi R_c^2 = \pi d_c^2/4$  é a área da secção recta da coluna,  $u$  a velocidade média da fase móvel,  $c_i$  a concentração local de soluto na fase móvel,  $D_{L,i}$ , o coeficiente de dispersão axial do composto na fase móvel e  $z$  a distância ao longo da coluna. O primeiro termo define o fluxo convectivo, e o segundo termo o fluxo dispersivo.

O fluxo de soluto que sai do volume diferencial em  $(z + \Delta z)$  é

$$N_{i,z|z+\Delta z} = \epsilon S \left( u c_i - D_{L,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (\text{eq.1.5})$$

Por definição, a taxa de acumulação na fatia do volume  $S\Delta z$  é:

$$S\Delta z \left( \epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) | \bar{z} \quad (\text{eq.1.6})$$

onde  $\bar{z}$  é o valor médio de  $z$ . Assim, o balanço de massa diferencial para o componente  $i$  é:

$$\epsilon S \left( u c_i - D_{L,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_z, t - \epsilon S \left( u c_i - D_{L,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z + \Delta z}, t = S\Delta z \left( \epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \Big|_z, t \quad (\text{eq.1.7})$$

Simplificando a expressão através do conceito de diferencial, assumindo que  $u$  e  $D_{L,i}$ , são constantes ao longo da coluna podemos e que podemos definir  $F = (1 - \epsilon)/\epsilon$  como uma razão de fases, a eq.1.7 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{L,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (\text{eq.1.8})$$

A equação para a cinética de adsorção é:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i a_p (q_i^* - q_i) \quad (\text{eq.1.9})$$

Onde  $k_i$  é o coeficiente de transferência de massa,  $a_p$  a superfície das partículas do adsorvente e  $q_i^*$  a concentração de equilíbrio no adsorvente ( $q_i^* = K_i c_i$  para concentrações diluídas, onde  $K_i$  é a constante de Henry e  $c_i$  a concentração na fase móvel do componente  $i$ ).

### 1.4.2 Modelo de equilíbrio dispersivo

Foi demonstrado por Giddings [18], Deemter Van et al. [19] e Haarhoff e Van der Linde [20] que, quando a cinética de transferência de massa é suficientemente rápida, mas não infinitamente rápido, o sistema de equações de balanço de massa (eq. 1.8) e equações cinéticas (1.9) pode ser substituída pela seguinte equação:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{a,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (\text{eq.1.10})$$

onde o coeficiente de dispersão aparente  $D_{a,i}$  é dada por:

$$D_{a,i} = \frac{HL}{2t_0} = \frac{Hu}{2} \quad (\text{eq.1.11})$$

onde  $H$  é o equivalente à altura de um prato teórico da coluna (HEPT) para o componente considerado e  $t_0$  é o tempo de retenção de um “tracer” da fase móvel  $t_0 = \frac{L}{u}$ .

A equação 1.10 decorre da relação (em unidades de comprimento)  $\sigma_l^2$ , de um pico gaussiano obtido em cromatografia, em condições lineares, para uma injeção de pulso de Dirac:

$$\sigma_l^2 = HL = 2D_a t_0 \quad (\text{eq.1.12})$$

O modelo de equilíbrio dispersivo assume que todas as contribuições devidas ao não-equilíbrio podem ser agrupadas num coeficiente aparente de dispersão axial  $D_a$ . Além disso, assume que os coeficientes de dispersão aparente dos solutos permanecem constantes, independente da concentração dos componentes da amostra. Como as concentrações em cromatografia, mesmo em condições não-lineares, permanecem baixas, raramente ultrapassando 10% (w/w), esta é uma suposição razoável na maioria dos casos, com excepção de alguns açúcares, polímeros ou proteínas.

O modelo de equilíbrio dispersivo é correcto se a transferência de massa na coluna cromatográfica for controlada apenas por difusão molecular através da fase móvel que flui em torno das partículas e quando a troca de componentes da alimentação entre as fases estacionárias e móveis é muito rápida. Caso contrário, é uma aproximação. Acontece que, por causa da alta eficiência que pode hoje facilmente ser alcançada em cromatografia de coluna, utilizando fases estacionárias de partículas muito pequenas, esta é uma excelente aproximação.



### 1.4.3 Condições iniciais e fronteira

Baseado no modelo de equilíbrio dispersivo (eq. 1.10) e na isotérmica de equilíbrio, para que se possa obter os perfis de concentração, quer na fase estacionária quer na fase móvel, um conjunto de condições iniciais e condições fronteira têm de ser definidos:

Condição inicial:

$$c_i(z, t = 0) = 0 \quad \text{para } 0 \leq z \leq L \quad (\text{eq.1.13})$$

Condições fronteira:

$$\begin{aligned} c_i - \frac{H_i}{2L} \frac{\partial c_i}{\partial z} &= c_i^{in} & \text{para } z = 0 \\ \frac{\partial c_i}{\partial z} &= 0 & \text{para } z = L \end{aligned} \quad (\text{eq.1.14})$$

Do conjunto de todas estas equações, obtém-se um sistema de equações diferenciais parciais de segunda ordem de onde, usualmente por métodos numéricos de discretização total ou parcial, se pode obter uma razoável previsão dos perfis de concentração da eluição cromatográfica.

## 1.5 Métodos de determinação de isotérmicas de adsorção

Para a determinação de isotérmicas de adsorção existem duas classes de métodos que podemos utilizar: os métodos estáticos, nos quais apenas temos informação dos estados de equilíbrio, e métodos dinâmicos, onde é analisada a resposta de um sistema cromatográfico a um determinado perfil de alimentação. Nos quatro pontos seguintes descreve-se de forma sumária os mais comuns.

### 1.5.1 Métodos estáticos – *batch method*

O *batch method* consiste experimentalmente em equilibrar uma quantidade conhecida de adsorvente com uma solução de título também conhecido. Após um período de tempo necessário à obtenção do equilíbrio entre as fases, que pode durar horas ou dias, a solução sobrenadante é analisada para a determinação da concentração de equilíbrio na fase líquida e indirectamente a concentração de equilíbrio na fase sólida através da eq. 1.9.

$$Vc_i^{init} = Vc_i^* + m_{ads}\overline{q_i^*} \quad (\text{eq.1.15})$$

### 1.5.2 Métodos estáticos – *Adsorption-desorption method*

Outro método estático que também pode ser explorado consiste em dois passos. Inicialmente equilibra-se uma coluna com uma solução de alimentação de título conhecido,  $c_i^{Feed}$ . No equilíbrio, a quantidade do soluto  $i$ , que se encontra na coluna é dada por:

$$n_i = \epsilon V c_i^{Feed} + (1 - \epsilon) V q_i(c^{Feed}) \quad (\text{eq.1.16})$$

Num segundo passo a coluna é regenerada e o efluente é analisado, de modo a conhecer  $n_i$  e posterior determinação de  $q_i(c^{Feed})$ .

### 1.6.1 Métodos dinâmicos – Análise Frontal

O método de análise frontal foi inicialmente desenvolvido e utilizado de forma independente por James e Phillips [21] e por Schay e Szekely [22] para a determinação de isotérmicas de adsorção. Uma solução de concentração inicialmente conhecida é injectada através da coluna até se atingir o equilíbrio. Através de uma variação em degrau na concentração de alimentação à coluna podemos obter várias curvas de ruptura.

A precisão de Análise Frontal deriva do facto de ser um método de titulação; a quantidade adsorvida no equilíbrio deve ser obtida a partir da integração da curva de ruptura, a partir do tempo de *hold-up* até ao instante onde o sinal atinge o valor correspondente à concentração da solução injectada na coluna [23]. Quando a eficiência da coluna é elevada, uma aproximação aceitável é dada por:

$$q_{i+1} = q + \frac{(c_{i+1} - c)(V_{F,i+1} - V_0)}{V_a} \quad (\text{eq.1.17})$$

onde  $q_i$  e  $q_{i+1}$  são as quantidades dos compostos adsorvidos após a etapa  $i$  e  $(i+1)$ , quando em equilíbrio com a concentração  $c_i$  e  $c_{i+1}$ , respectivamente,  $V_{F,i+1}$  é o volume de retenção do ponto de inflexão da curva de ruptura  $(i+1)$ ,  $V_0$  é o volume de hold-up da coluna, e  $V_a$  é o volume de adsorvente na coluna.

Este método tem sido aplicado para a determinação de um grande número de isotérmicas de equilíbrio, em muitas modalidades de cromatografia. Entre outros, tem sido utilizado para a medição das isotérmicas de peptídeos [24] e proteínas [25-27].

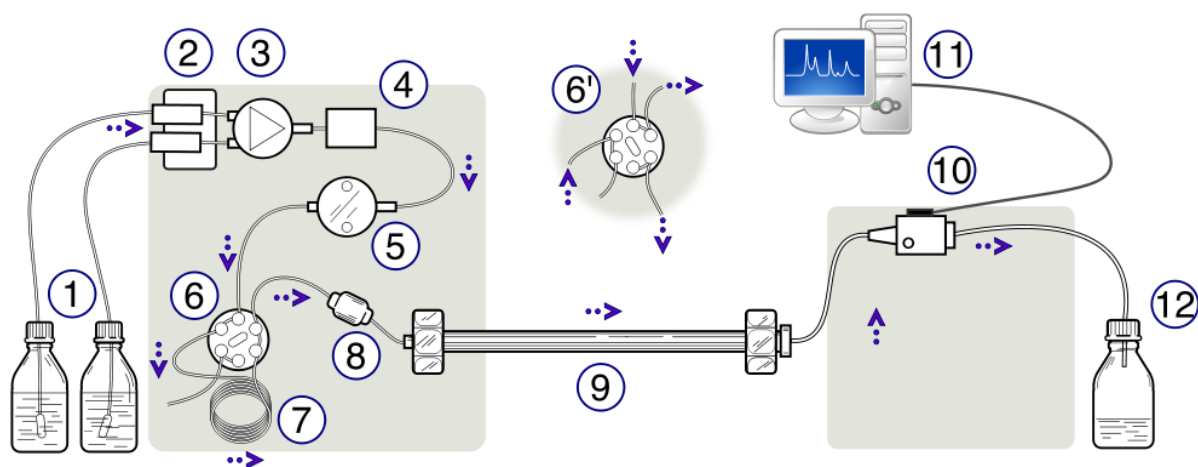
### 1.6.1 Métodos dinâmicos – Método Inverso

O método inverso requer uma estimativa inicial dos parâmetros do modelo [28,29]. Utilizando um modelo de isotérmica satisfatória como os descritos anteriormente, e um algoritmo de minimização, é possível determinar o melhor conjunto de parâmetros das isotérmicas de adsorção propostas através da minimização das diferenças entre os perfis de concentração gerados por simulação e, os perfis experimentais.

Este método tem ganho cada vez mais expressão devido à introdução de novos métodos computacionais. Este método é extremamente útil em situações onde ocorrem mudanças moderadas das condições experimentais (por exemplo, flutuações das condições de produção do material de embalagem, as mudanças na temperatura da coluna ou na concentração da fase móvel) que não afectam o modelo de isotérmica, mas apenas mudam os valores numéricos dos melhores parâmetros. Os exemplos recentes de aplicações desta abordagem são facilmente encontrados [30-34].

## 1.7 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

A técnica de HPLC, ou cromatografia líquida de alta eficiência, é um método através do qual é possível separar uma mistura de várias componentes por meio de cromatografia. Em norma um sistema de HPLC utiliza uma coluna analítica empacotada com uma fase estacionária adequada à separação pretendida, uma bomba de alta pressão que movimenta a fase móvel e os solutos através da coluna analítica, um sistema de injeção da amostra e um detector que deve ser adequado aos solutos a analisar e condições experimentais de trabalho. Na figura 8 é ilustrado um sistema de HPLC na sua forma mais completa.



**Figura 8** esquema de um sistema HPLC; 1) reservatórios de eluente, 2) desgasificador, 3) válvula de gradientes, 4) misturador estático, 5) Bomba de alta pressão 6) válvula de injeção, 7) Loop de amostra, 8) pré-coluna (guard column), 9) coluna analítica, 10) detector, 11) sistema de aquisição de dados, 12) fraccionador.

### 1.7.1 Características das colunas usadas em HPLC

As colunas são fabricadas em material inerte, de diâmetro interno uniforme e capaz de resistir as pressões em que será usado. O aço inoxidável é o mais usado entre todos os materiais, existindo também colunas em vidro, com paredes mais espessas. Em norma, o diâmetro interno das colunas para fins analíticos ronda os 3 a 5 mm, e para colunas de escala preparativa >10 mm.

A capacidade da coluna é determinada pelo seu comprimento, diâmetro e material de empacotamento. Nas colunas actuais é comum obter-se uma eficiência na ordem de 50.000 pratos teóricos por metro de coluna, o que é superior às normalmente obtidas em cromatografia gasosa com colunas empacotadas.

### 1.7.2 Características das fases móveis usadas em HPLC

A viscosidade do solvente, ou misturas de solventes, empregues em cromatografia líquida têm uma importância fundamental durante o bombeamento isocrático ou por gradiente. Muitos solventes são eliminados como fase móvel, devido à sua grande viscosidade, que irá provocar dificuldades no bombeamento.

Numa mistura de solventes, a viscosidade geralmente não varia linearmente com a composição, mas sim com suas características de polaridade ou de possibilidade de formação de pontes de hidrogénio. Esse facto é extremamente importante quando se trabalha com a variação da composição da mistura durante uma análise.

A viscosidade é uma propriedade que afecta a queda de pressão dentro da coluna (a queda de pressão é proporcional à viscosidade) porém, afecta também a sua eficiência, pois quanto mais viscosa for a fase móvel, mais baixo será o coeficiente de difusão da substância analisada, provocando uma perda considerável na eficiência da separação.

A escolha de uma fase móvel adequada deve encontrar um compromisso entre os seguintes aspectos:

- Ter um elevado grau de pureza, pois as impurezas da fase móvel podem diminuir a sensibilidade do detector;
- Ser quimicamente inerte, de modo a não decompor a amostra, nem degradar a fase estacionária;
- Ter a polaridade e viscosidade adequadas;
- Ser compatível com o detector utilizado.

### 1.7.3 Detectores utilizados em HPLC

Uma variedade de detectores tem sido desenvolvida para a técnica de HPLC. A escolha do detector mais adequado deve respeitar os seguintes critérios:

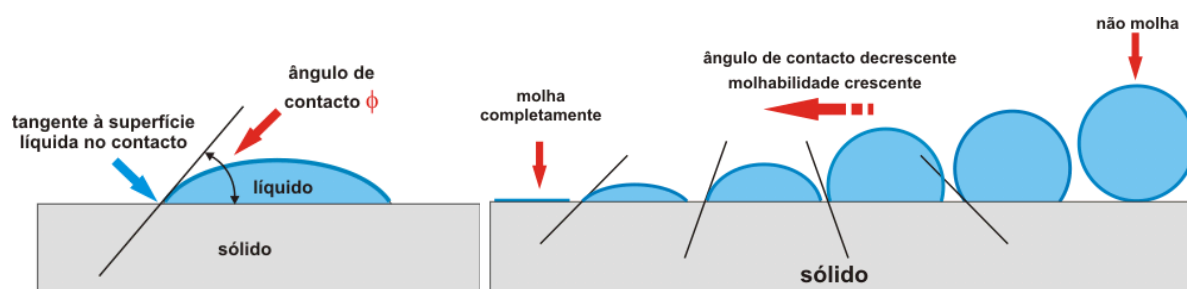
- Alta sensibilidade e baixo limite de detecção;
- Resposta rápida a todos os solutos;
- Insensibilidade a mudanças de temperaturas e caudal da fase móvel;
- Resposta independente da fase móvel;
- Pequena contribuição ao alargamento do pico pelo volume extra da cela do detector;
- Resposta que aumenta linearmente com a quantidade do soluto;
- Não destruição do soluto;
- Segurança e conveniência de uso;
- Informação qualitativa do pico desejado.

### 1.8 Tensão superficial e ângulos de contacto

A caracterização das propriedades de superfície é muito importante particularmente em termos industriais. A medição de ângulos de contacto e a tensão superficial fornece uma melhor compreensão das interações entre sólidos e líquidos ou entre líquidos. Estes parâmetros proporcionam informações necessárias para o desenvolvimento e modificação de materiais com os fins mais variados.

A tensão superficial é um efeito físico que ocorre na camada superficial de um líquido que leva a sua superfície a se comportar como uma membrana elástica. As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direcções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que actuam sobre cada molécula é praticamente nula. As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atracção lateral e inferior. Esta força para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que faz a mesma comportar-se como uma película elástica.

O ângulo de contacto  $\theta$ ; é uma medida quantitativa da “molhagem” de um sólido por um líquido. É definido geometricamente como o ângulo formado por um líquido na zona em que sólido, líquido e gás coexistem como se ilustra na figura 9:



**Figura 9** ângulos de contacto

Para valores de  $\theta$  baixos os líquidos espalham-se pela superfície, valores mais elevados indicam que o líquido não se espalha, formando gotas. Se  $\theta$  for menor que  $90^\circ$  diz-se que o líquido molha o sólido, se for maior diz-se que o líquido não molha. Um ângulo de contacto de  $0^\circ$  significa que o líquido molha o sólido totalmente.

## 1.9 Líquidos Iónicos

Um líquido iónico é um sal no estado líquido. Normalmente os líquidos, como a água, são predominantemente compostos por moléculas electricamente neutras, no entanto os líquidos iónicos são constituídos por iões e pares iónicos com uma vida curta.

Os líquidos iónicos têm várias aplicações como solventes e fluidos que conduzem electricidade. Estes são reconhecidos já há algum tempo como novos solventes alternativos para aplicações químicas, electroquímicas e bioquímicas. São apelidados como solventes “designer” por permitirem uma afinação do catião/anião de modo a que as suas propriedades (por exemplo viscosidade e solubilidade de outros compostos) se adaptem a um determinado processo e por solventes “green” pois possuem uma pressão de vapor quase nula, não são inflamáveis e são termicamente estáveis. A pesquisa por alternativas mais limpas tem levado a que na última década a pesquisa sobre estes solventes se tenha intensificado de tal maneira que já são actualmente usados em variadas aplicações ao nível industrial.

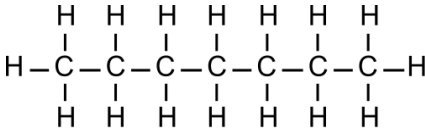
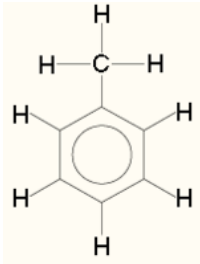
## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Reagentes utilizados

#### 2.1.1 Solutos em estudo – n-heptano e tolueno

A tabela abaixo resume as propriedades dos solutos usados. Ambos os solutos foram adquiridos à sigma-aldrich. O seu grau de pureza é: *HPLC-grade*.

**Tabela 5** Propriedades dos solutos utilizados: n-heptano e tolueno

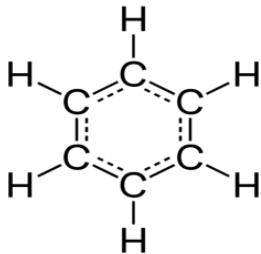
	Massa molar: 100,21 [g/mol]
	Ponto de Ebulição: 98 [°C]
	Ponto de Fusão: -90,6 [°C]
	Densidade relativa (água = 1): 0,68
	Solubilidade em água: nenhuma
	Pressão de vapor, kPa a 20°C: 2,9
	Densidade relativa de vapor (ar = 1): 3,2
	Temperatura de auto-ignição: 285 [°C]
	Massa molar: 92,1 [g/mol]
	Ponto de Ebulição: 111 [°C]
	Ponto de Fusão: -95 [°C]
	Densidade relativa (água = 1): 0,87
	Solubilidade em água: nenhuma
	Pressão de vapor, kPa a 20°C: 2,9
	Temperatura de auto-ignição: 480 [°C]

Estes dois solutos foram escolhidos como representativos das suas classes, hidrocarbonetos alifáticos – n-heptano, hidrocarbonetos aromáticos – tolueno.

### 2.1.2 Eluentes utilizados – Benzeno, Cyphos 105

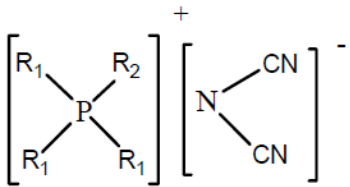
Foram utilizados dois eluentes de características diferentes. O primeiro, benzeno apresenta uma viscosidade muito inferior ao líquido iônico escolhido.

**Tabela 6** Propriedades do Benzeno

 <p>Benzeno</p>	Massa molar: 78,11 [g/mol]
	Ponto de Ebulição: 80,1 [°C]
	Ponto de Fusão: 5,5 [°C]
	Densidade relativa (água = 1): 0,877
	Solubilidade em água: 0.8 [g/L a 15°C]
	Pressão de vapor, kPa a 20°C: 12.6
	Densidade relativa de vapor (ar = 1): 3,2
	Temperatura de auto-ignição: 5000 [°C]

O líquido iônico escolhido foi o Cyphos 105, dicianamida tetradecil(trihexil)fosfônio ( $C_{34}H_{66}N_3P$ ). Na tabela encontram-se resumidas as suas propriedades.

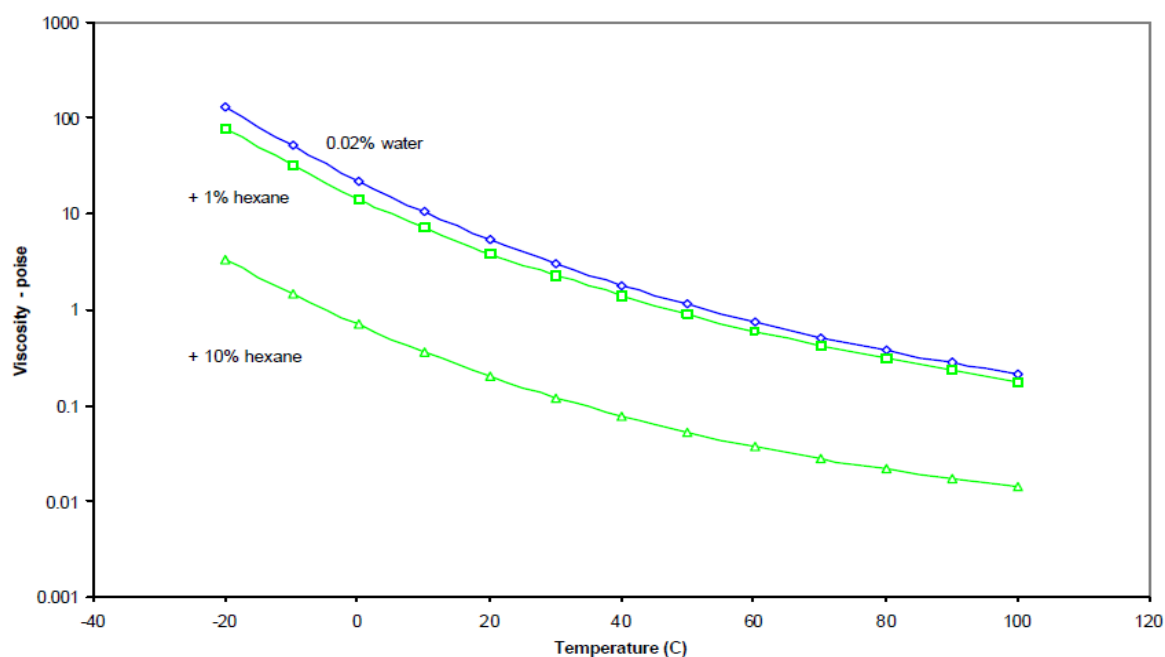
**Tabela 7** Propriedades do líquido iônico escolhido – Chypos IL 105

 <p><math>R_1 = \text{hexyl} \quad R_2 = \text{tetradecyl}</math></p> <p>Cyphos IL 105</p>	Composição (% por $^{31}\text{P}$ NMR): 96.5
	Água (% por K.F.): 1.03
	Teor total de haletos (ppm): 119
	Estado físico (R.T.): Líquido
	Ponto de fusão: Não observado
	T-10 (° C, em ar @ 20 ° C / min.: 332.0
	Temperatura de transição vítrea (°C): -66
	Densidade (25°C- g/cc): 0.8950
	Viscosidade (25°C- mPa.s ou cP): 280.4



O líquido iônico fosfônico (CYPHOS IL 105) é um líquido à temperatura ambiente e tem uma viscosidade da ordem de magnitude menor do que a de outros sais de fosfônio.

Em geral, o anião dicianamida em combinação com qualquer catião resultará em sais com viscosidades inferiores [35]. A adição de substratos terá uma influência dramática sobre a redução da viscosidade do sistema. A figura 10 mostra o comportamento da viscosidade em função da temperatura, e em função da sua composição em misturas binárias.



**Figura 10** variação da viscosidade com a temperatura e composição de soluções com Cyphos IL 105, segundo as especificações do fabricante.

### 2.1.3 Fases estacionárias utilizadas – Zeólito 5A e Sílica-gel

As fases estacionárias escolhidas foram o zeólito 5A e sílica-gel, tendo sido adquiridos à supelco e sigma-aldrich respectivamente. Ambos foram activados de acordo com as especificações do fabricante e foram empacotados por meio de uma suspensão com um solvente na coluna cromatográfica. O zeólito 5A foi escolhido com base na sua capacidade selectiva para o tipo de separação escolhido. De acordo com a literatura, o diâmetro de poro do zeólito 5A é suficientemente largo para ser permeado por hidrocarbonetos alifáticos, mas não largo o suficiente para que hidrocarbonetos contendo anéis benzênicos, como é o caso do tolueno, entrem nos seus poros. O zeólito 5A foi comprado na forma de pellets esféricas com diâmetro médio de 0.2 mm; estas partículas foram as mais pequenas encontradas no mercado.

As partículas de sílica-gel escolhidas têm poros com um diâmetro médio de 60 Å e tamanho médio de partícula de 35 µm. Os poros destas partículas são suficientemente largos para permitirem a entrada

do líquido iônico; para além disso, o tamanho reduzido de partícula permite reduzir a resistência à transferência de massa, causada pela elevada viscosidade do líquido iônico, mas aumenta consideravelmente a perda de carga na coluna.

#### 2.1.4 Equipamento utilizado

A Tensão superficial e densidade foram determinadas experimentalmente num tensiómetro equipado com um picnómetro; os ângulos de contacto do líquido iónico necessário à sua correcta caracterização foram determinados experimentalmente através de um goniómetro.

Na montagem experimental foram utilizadas colunas para cromatografia preparativa da Götec, com um diâmetro interno de 2.6 cm. Foram empacotadas 3 colunas, a primeira com zeólito 5A com uma altura de leito de 7.3 cm, e as restantes com sílica-gel com uma altura de leito de 7.6 cm e 9.3 cm.

Foi utilizado um detector de UV-VIS da Ocean-Optics, equipado com uma fonte de luz Micropack para a detecção do tolueno, e um medidor de índice de refração Knauer RI 2300 para a detecção de n-heptano. A aquisição de dados foi feita através do *software* BioCTR, que se encontra descrito em mais detalhe na bibliografia [36].

Foram utilizadas duas bombas Knauer, modelo 501, equipadas com cabeças de 10mL para o bombeamento da fase móvel e carregamento do loop de amostra que se encontra acoplado a uma válvula de 6 portas e duas vias da Valco Vici.

O sistema foi operado isotermicamente a uma temperatura de 40°C, por meio a reduzir a perda de carga através da coluna e detectores causada pela elevada viscosidade do líquido iónico, bem como para promover uma maior taxa de transferência de massa através da redução da viscosidade.

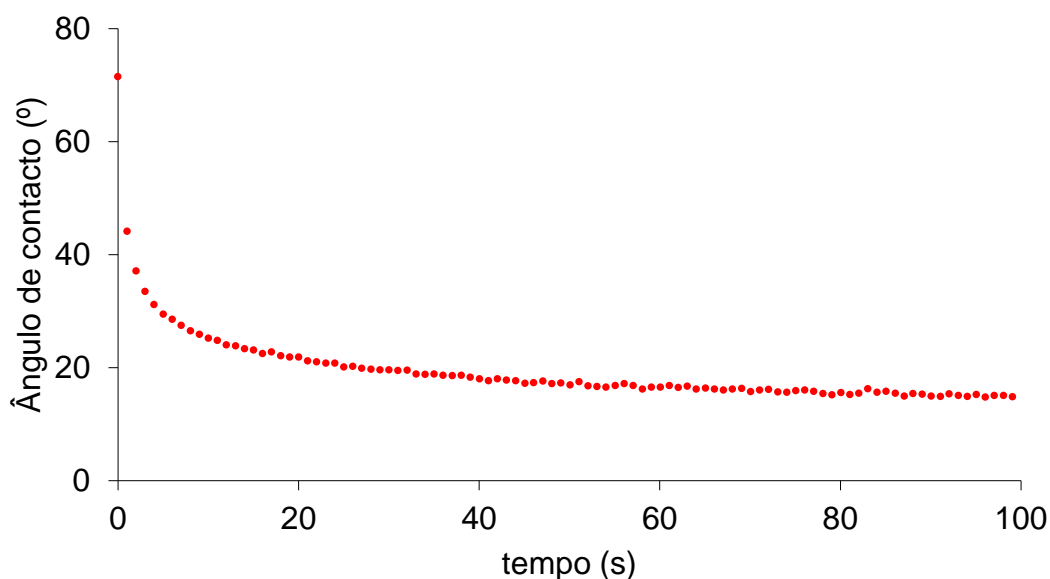
#### 2.1.5 Método utilizados

Para a determinação dos tempos de retenção dos hidrocarbonetos escolhidos, foram realizadas experiências nas quais se impunha uma alimentação em pulsos ao sistema. O sinal proveniente do detector foi gravado, permitindo assim o seu posterior tratamento e recolha de dados.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1 Determinação de ângulos de contacto, tensão superficial e densidade

O ângulo de contacto do líquido iónico foi determinado usando um vidro composto por 70% de sílica. Por se tratar de um líquido extremamente viscoso, o ângulo de contacto foi medido ao longo do tempo de forma automática pelo goniómetro, estabilizando num valor de aproximadamente 15°, conforme é possível observar através da análise da figura 11. De acordo com a literatura reportada na introdução desta tese, podemos afirmar que este eluente tem uma grande afinidade para o substrato – sílica, molhando-o completamente, visto o seu ângulo de contacto ser inferior a 90°.



**Figura 11** medição de ângulos de contacto no sistema Cyphos IL 105\vidro(70% sílica).

A medição da tensão superficial e densidade foi também realizada de forma automática. As experiências tiveram três repetições para cada propriedade, tendo sido realizadas à temperatura ambiente. O seu valor médio e erro encontram-se reportados na tabela 8:

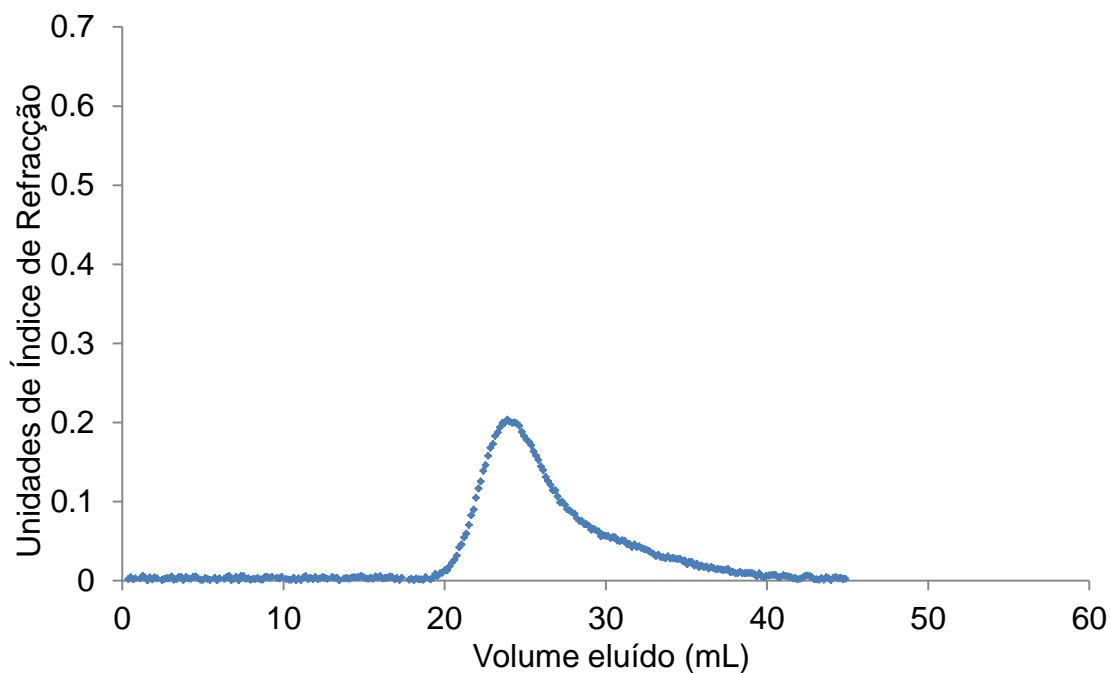
**Tabela 8** Valores experimentais para a densidade e tensão superficial do líquido iónico Cyphos IL 105

Densidade (g/cm <sup>-3</sup> )	0.8950 ± 0.0015
Tensão superficial (mN/m)	31.57 ± 0.1

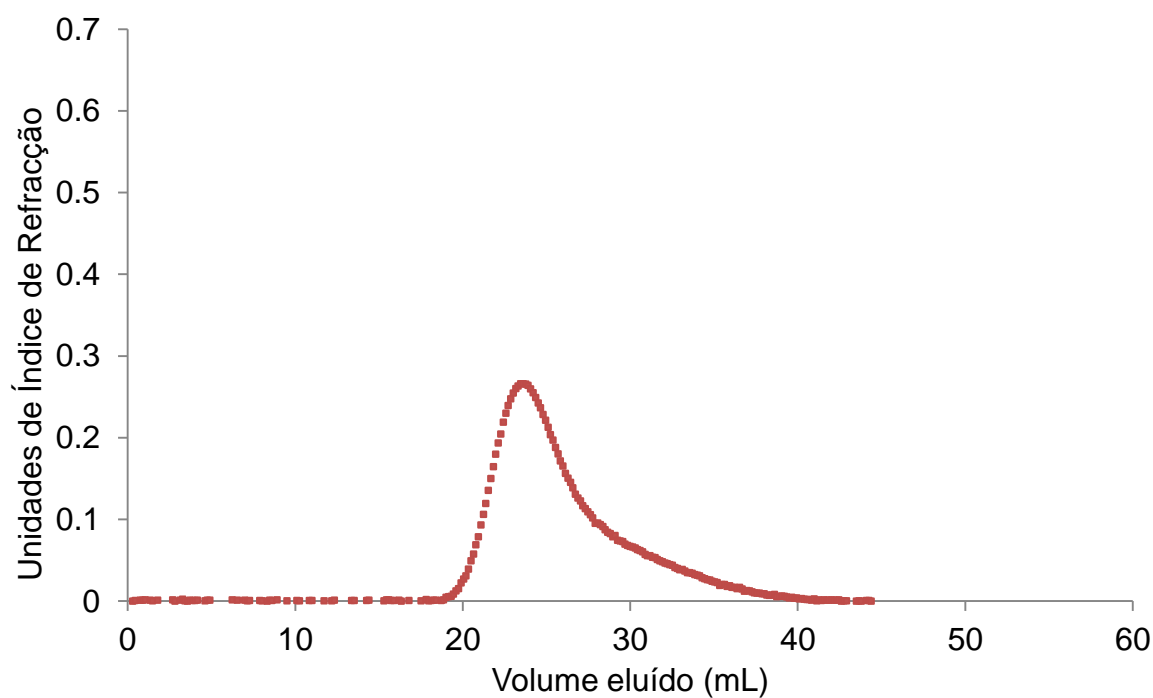
#### 3.2 Pulsos realizados no sistema zeólito 5A/Benzeno

Realizou-se uma série de quatro pulsos de diferentes composições definidas. Foi fixado um caudal de eluição de 1 mL/min, mantendo a temperatura de operação nos 40°C.

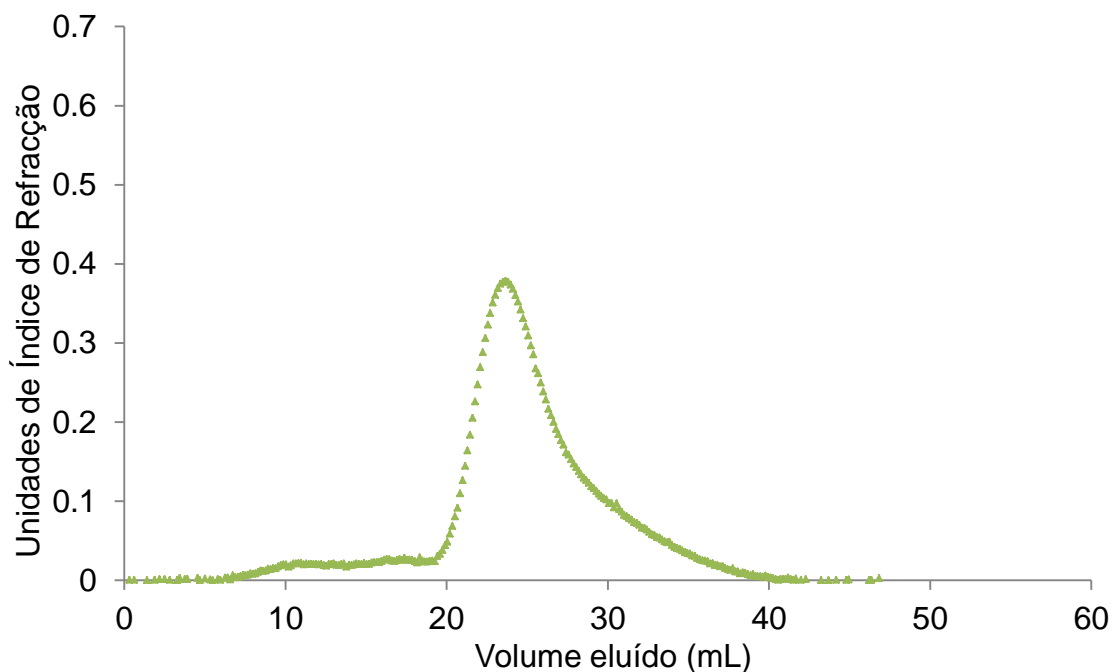
### 3.2.1 Pulsos de n-heptano



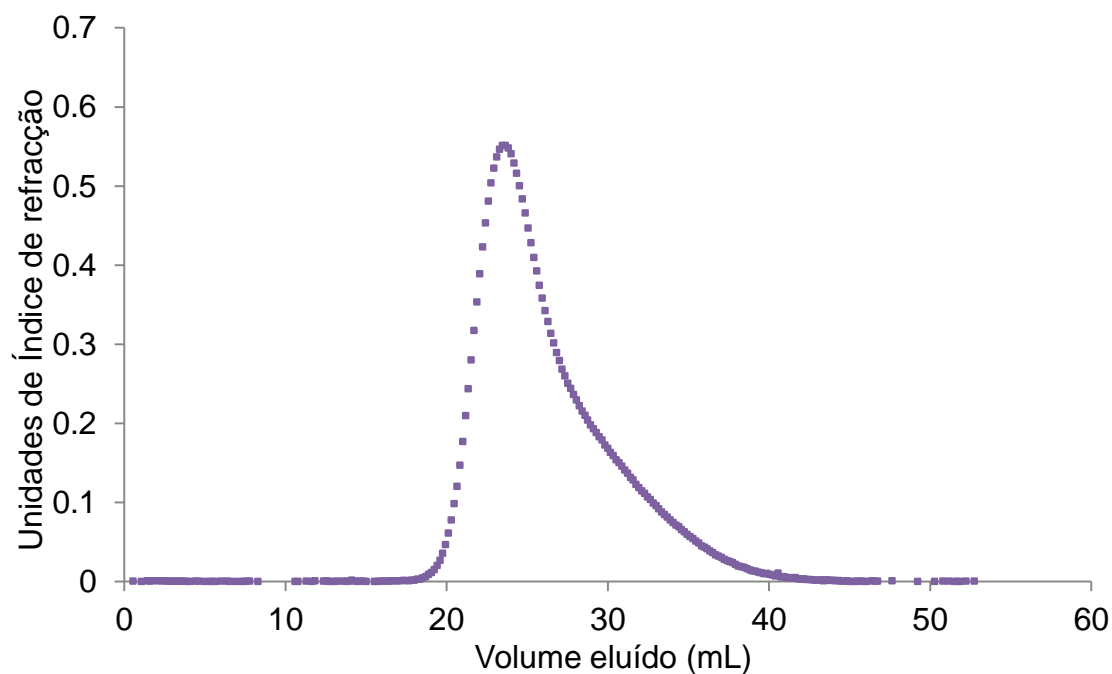
**Figura 12** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 5% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C.



**Figura 13** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 10% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C.



**Figura 14** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 15% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C.



**Figura 15** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 20% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C.

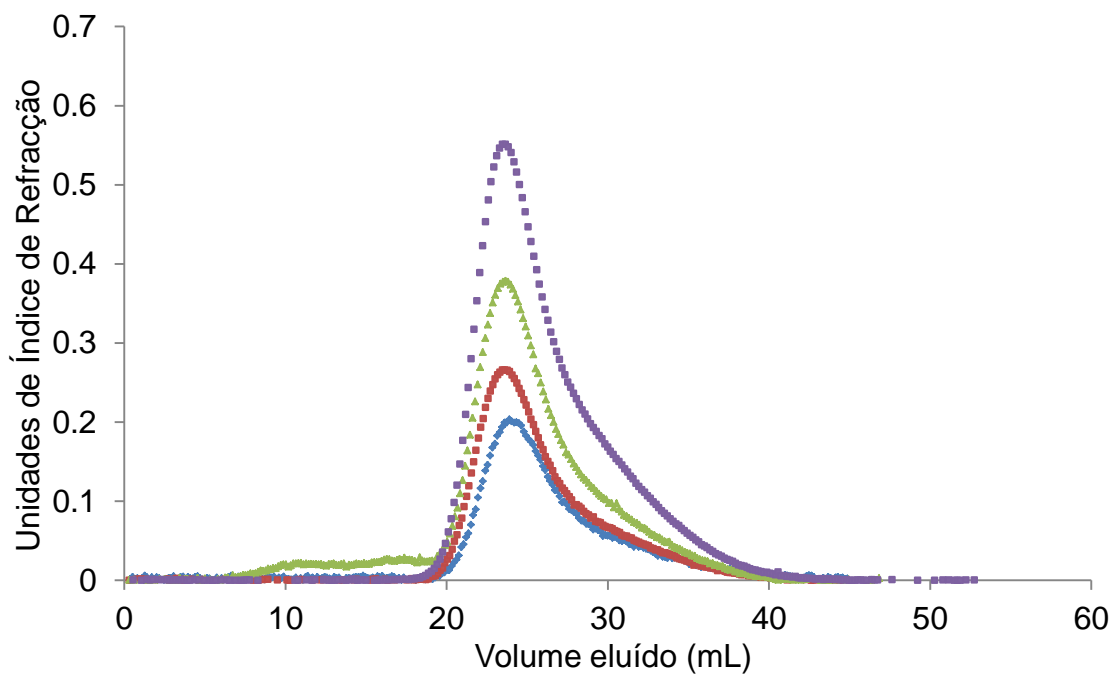


Figura 16 sobreposição das respostas da coluna aos pulsos injectados.

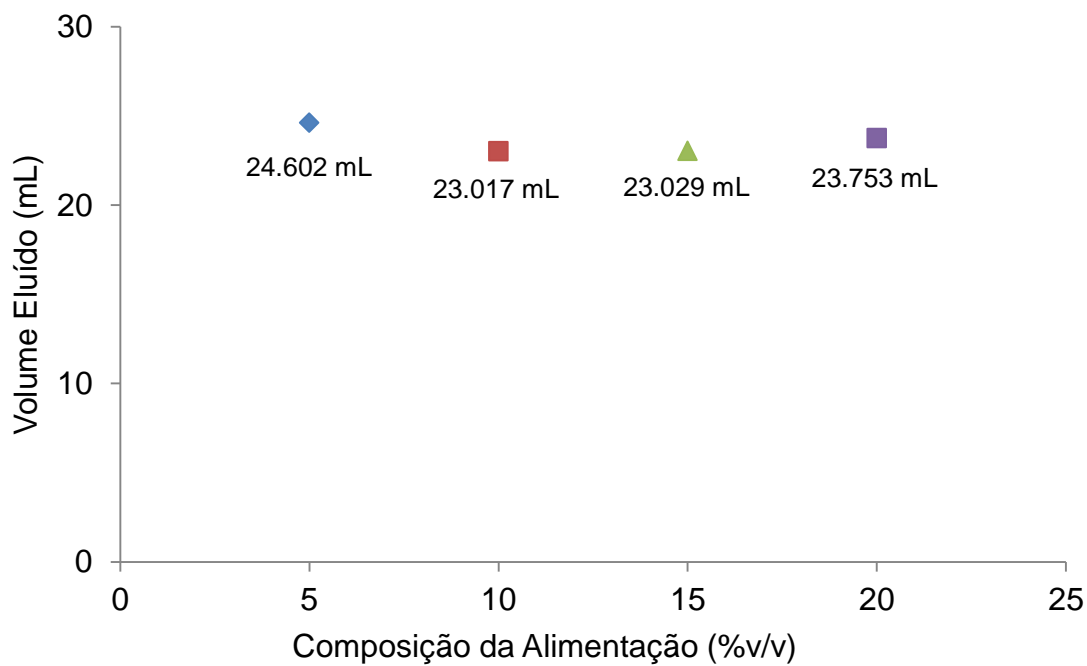
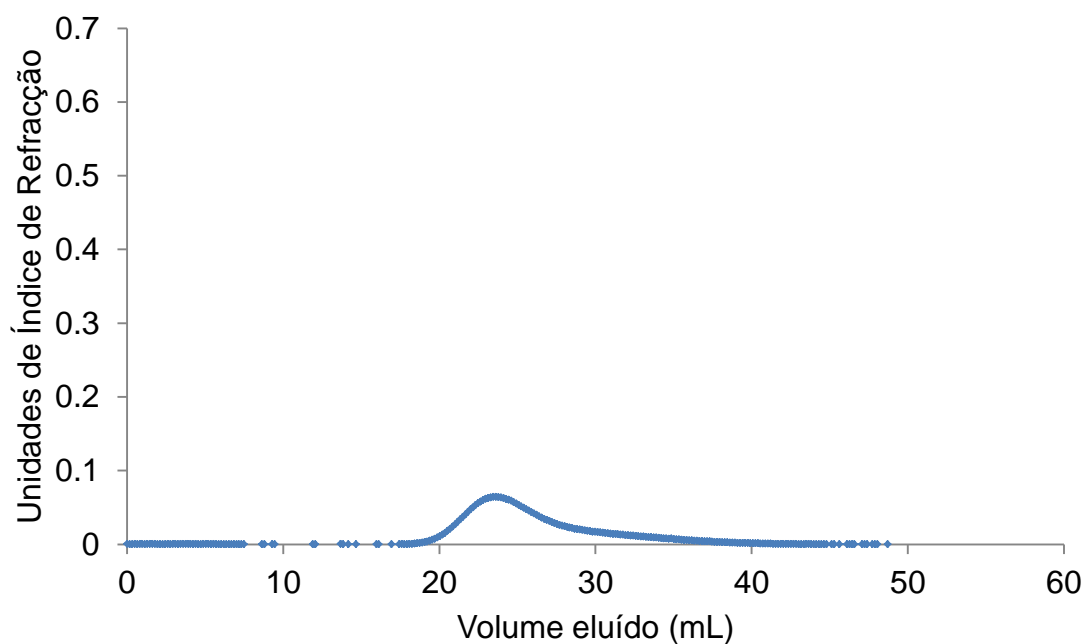
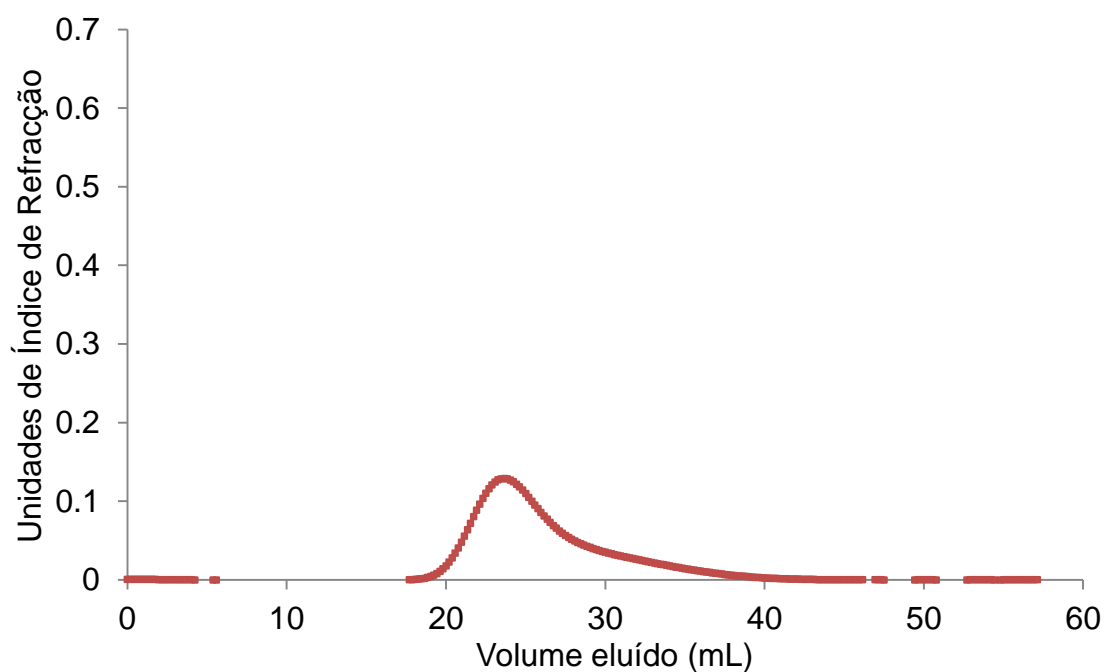


Figura 17 Resumo dos volumes eluídos para as diferentes composições de entrada

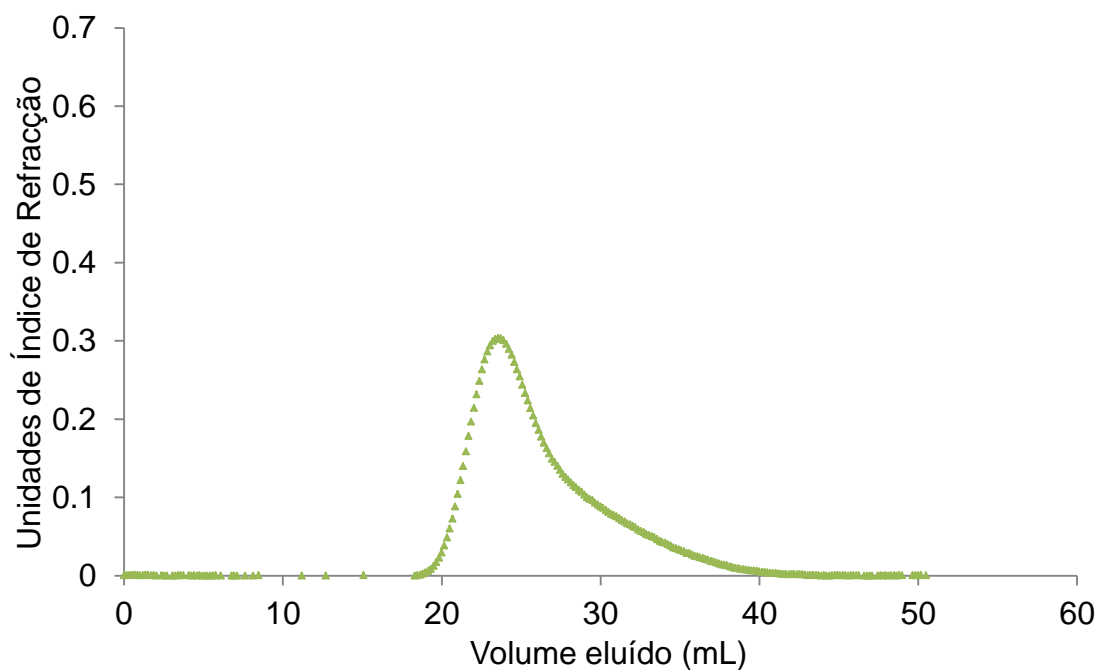
### 3.2.2 Pulsos de tolueno



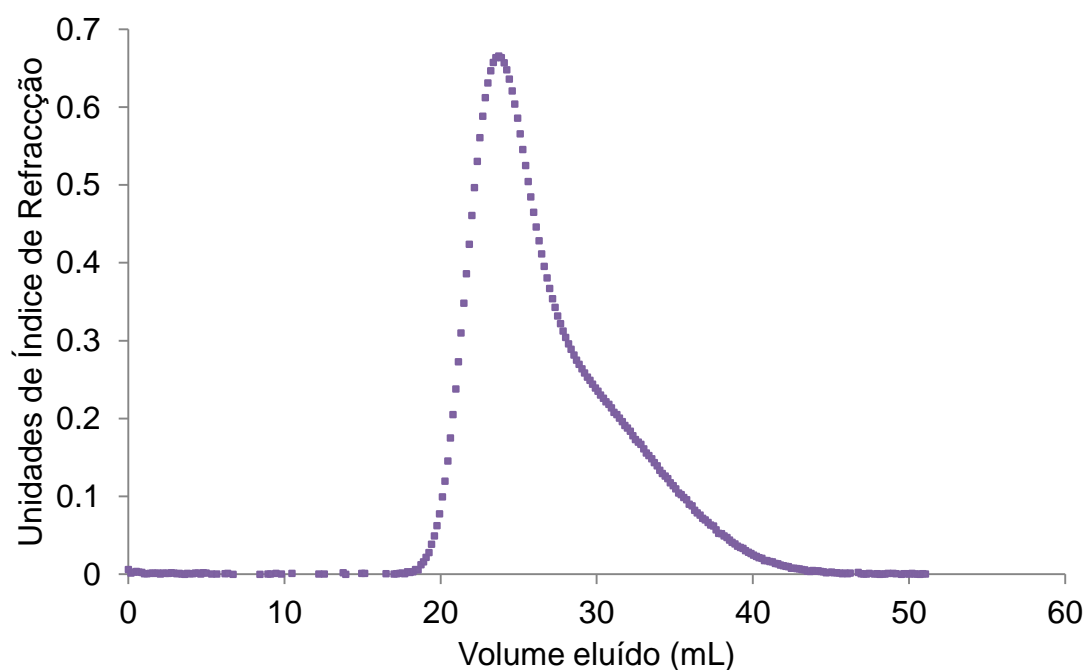
**Figura 18** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 5% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C.



**Figura 19** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 10% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C



**Figura 20** injeção de 250  $\mu$ L de uma solução contendo 25% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C



**Figura 21** injeção de 250  $\mu$ L de uma solução contendo 50% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C



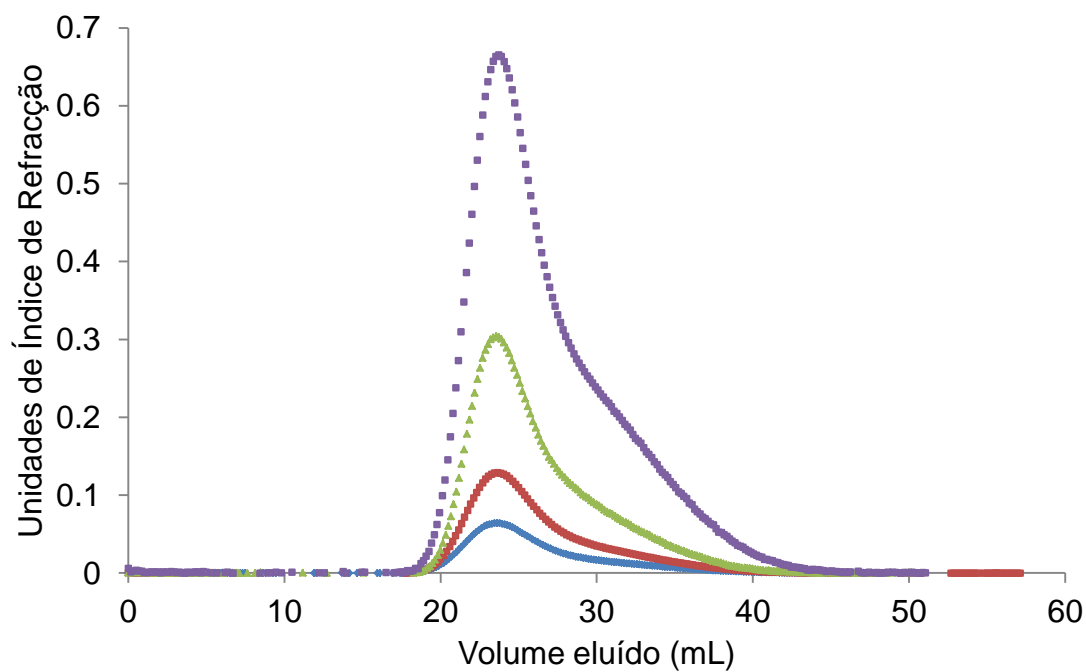


Figura 22 sobreposição das respostas da coluna aos pulsos injectados.

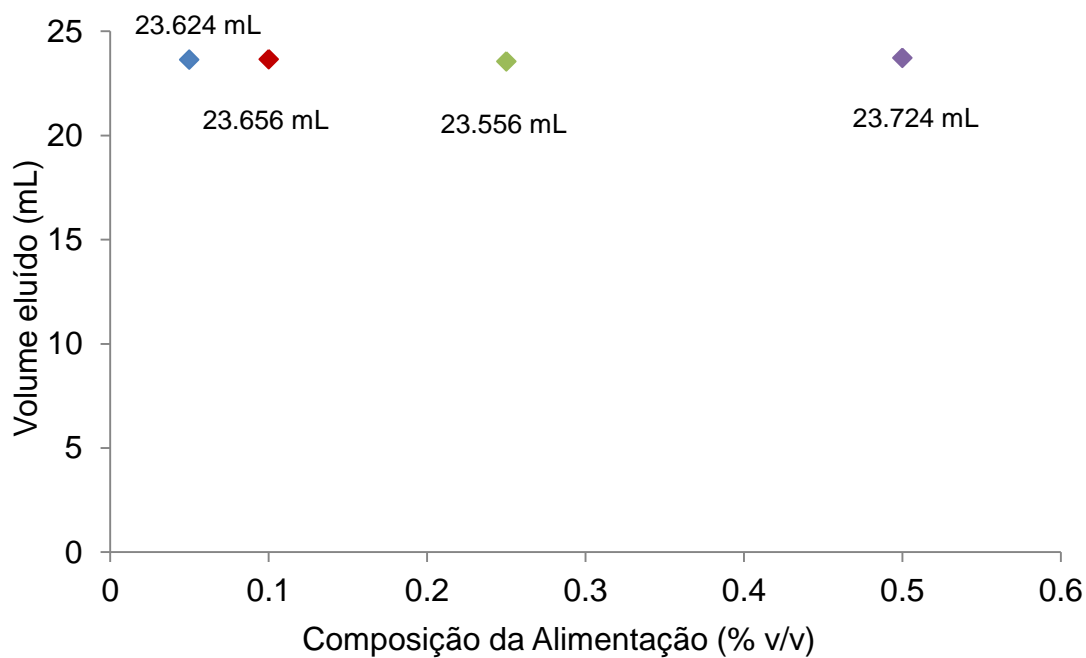
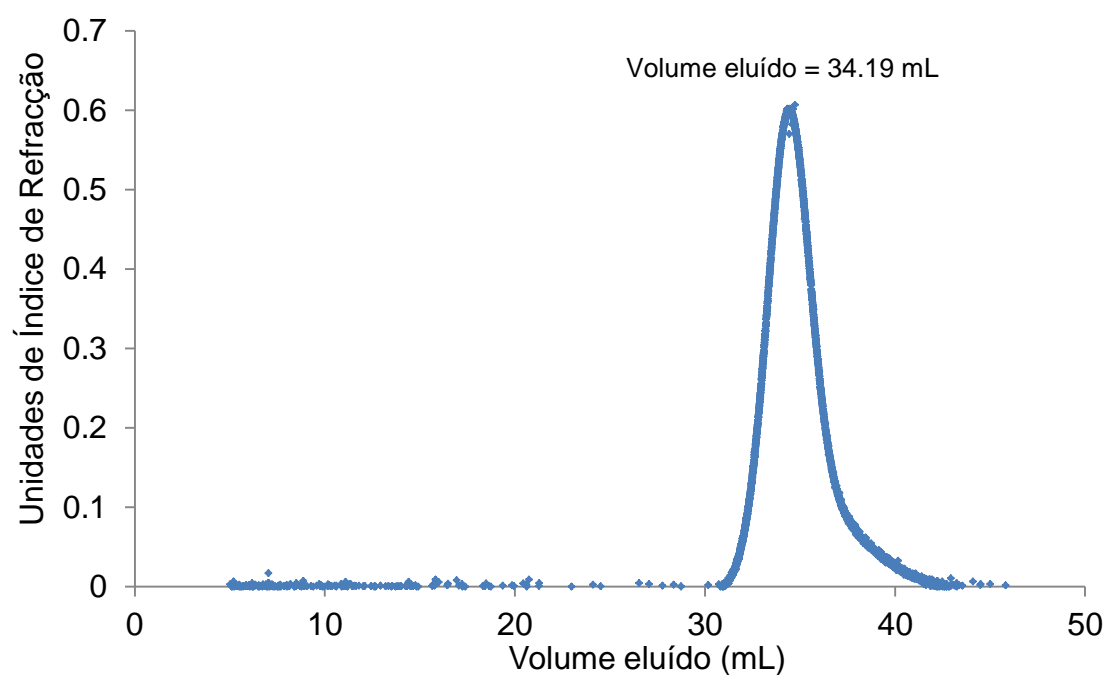


Figura 23 Resumo dos volumes eluídos para as diferentes composições de entrada

Como podemos observar pelas figuras 17 e 23, o volume de eluição dos dois solutos, n-heptano e tolueno é semelhante, pelo que o sistema zeólito 5A / benzeno não será o mais indicado para este tipo de separação. A literatura sugere que o diâmetro médio de poro de zeólito em estudo, 5 Å, é suficiente largo para que moléculas alifáticas como o n-heptano (diâmetro cinético de 4.3 Å) o penetrem, deixando de fora moléculas mais volumosas como o tolueno (diâmetro cinético de 6.1 Å), causando deste modo uma maior retenção no soluto mais pequeno. Este facto não foi observado, talvez devido a uma baixa velocidade de transferência de massa causada por se operar em fase líquida com partículas de tamanho elevado.

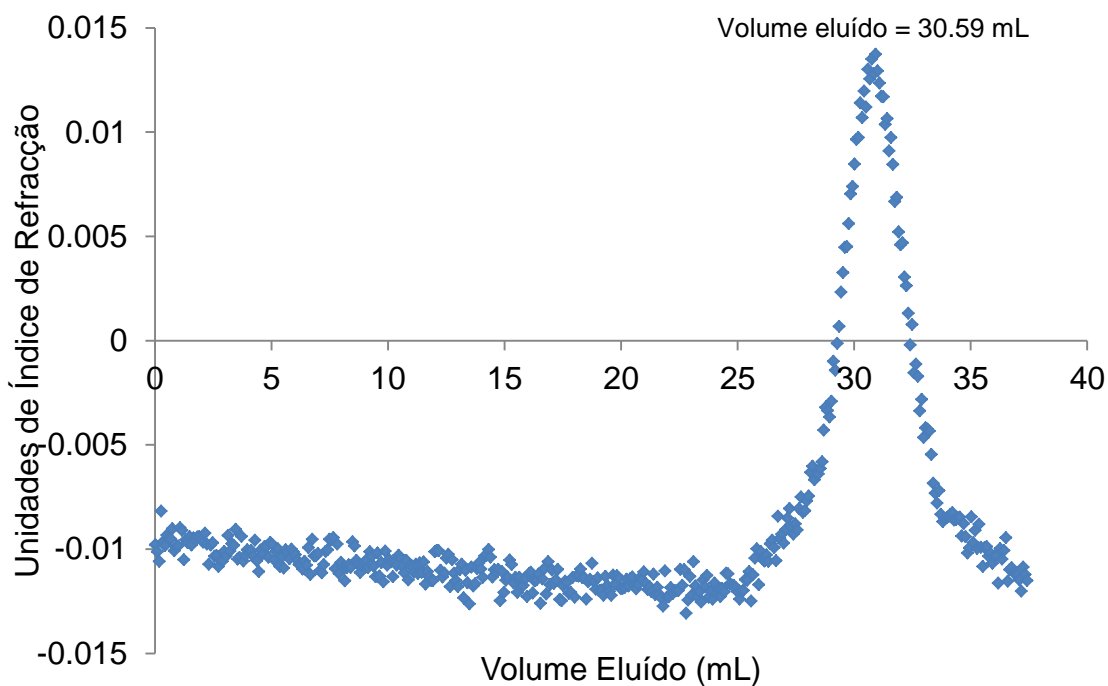
### 3.3 Pulsos realizados no sistema Sílica-gel/Benzeno

#### 3.3.1 Pulso de n-heptano



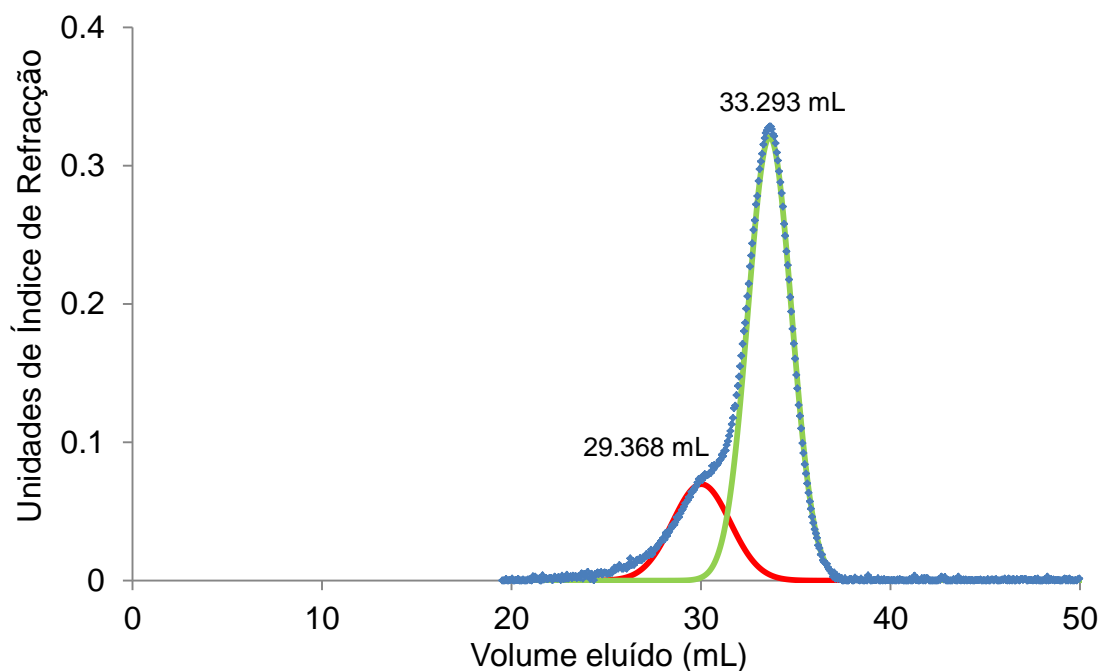
**Figura 24** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 5% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C

### 3.3.1 Pulso de tolueno



**Figura 25** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 5% (v/v) em tolueno, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C. O sinal obtido é muito baixo devido à proximidade de índices de refração do soluto e fase móvel

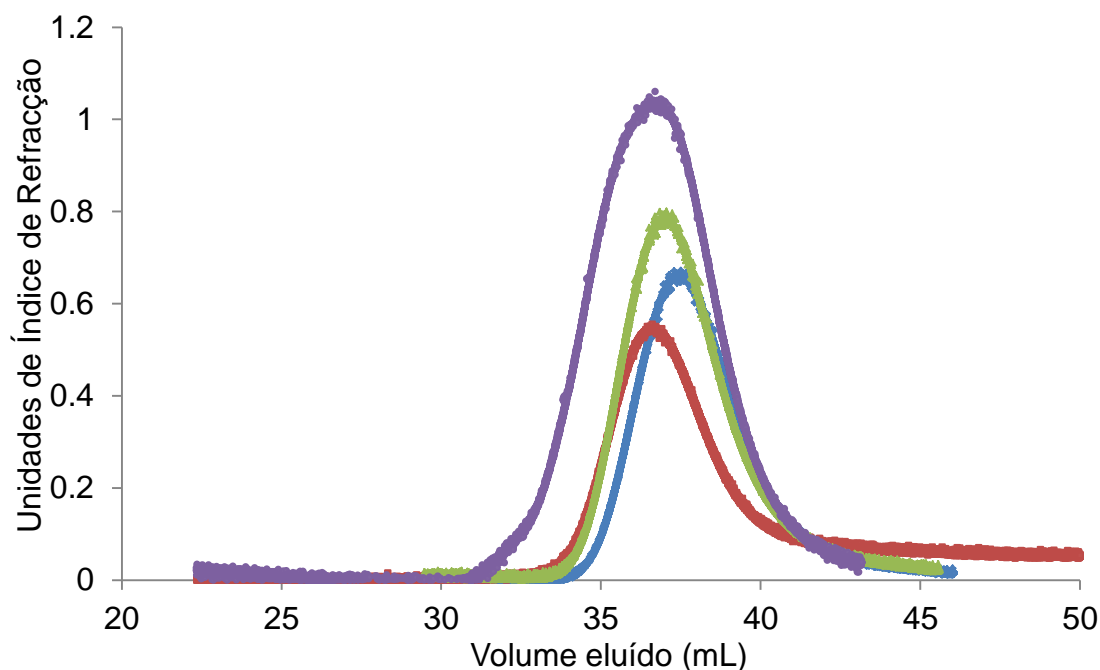
### 3.3.1 Pulso de n-heptano e tolueno



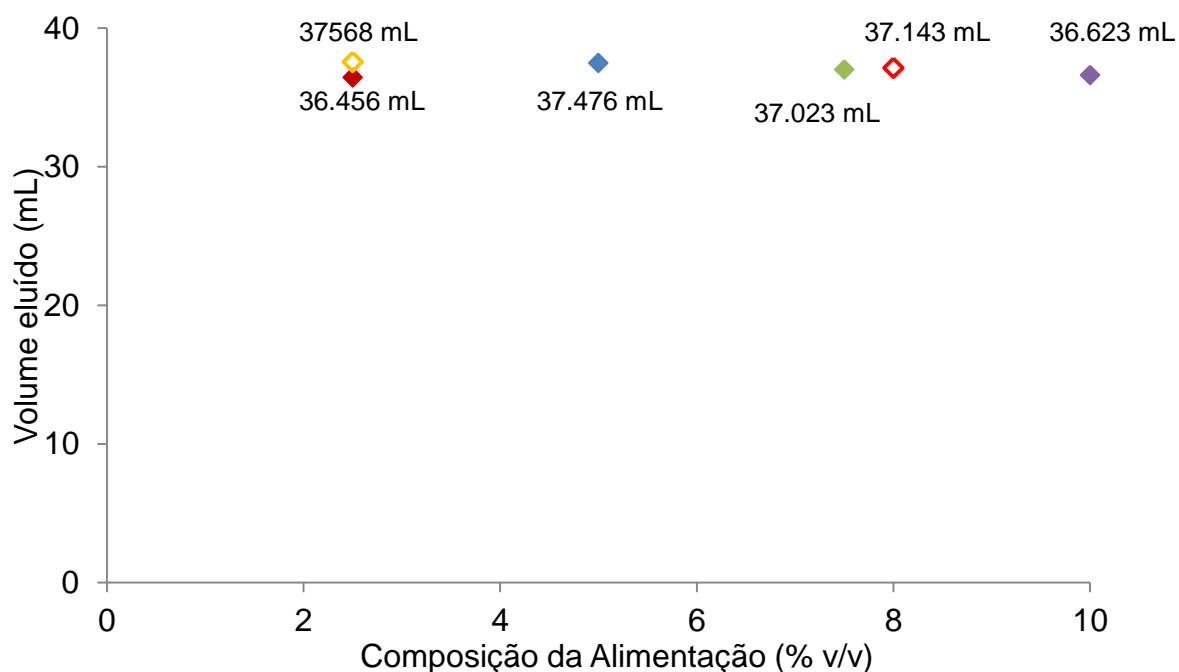
**Figura 26** injeção de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 10% (v/v) em tolueno e 10% (v/v) em n-heptano, usando benzeno como fase móvel. O caudal foi mantido a 1 mL/min e a temperatura de operação a 40°C. Os pontos a azul representam o perfil experimental e as curvas a vermelho e verde os perfis ajustados através do software peakfit para o tolueno e n-heptano, respectivamente.

### 3.4 Pulsos realizados no sistema Sílica-gel/Líquido iônico

#### 3.4.1 Pulsos de n-heptano

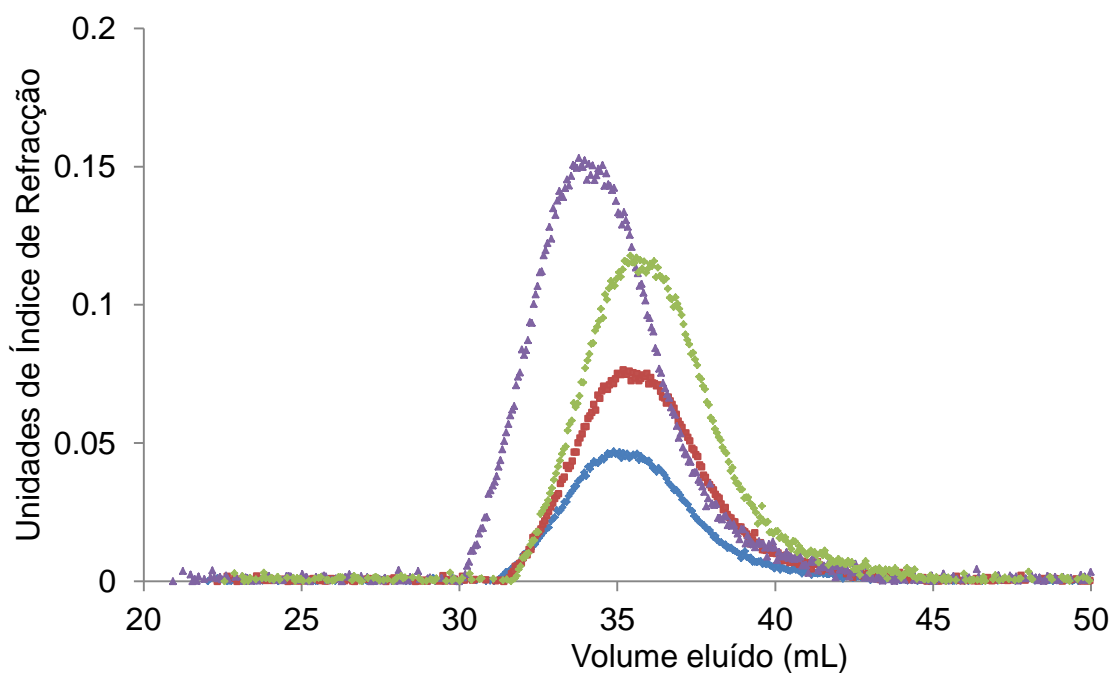


**Figura 27** sobreposição das experiências realizadas para injeções de 350  $\mu$ L com diferentes composições de n-heptano em líquido iônico. Composições de alimentação:  $\blacklozenge$  - 2.5% (v/v);  $\blacklozenge$  - 5.0% (v/v);  $\blacklozenge$  - 7.5% (v/v);  $\blacklozenge$  - 10% (v/v);

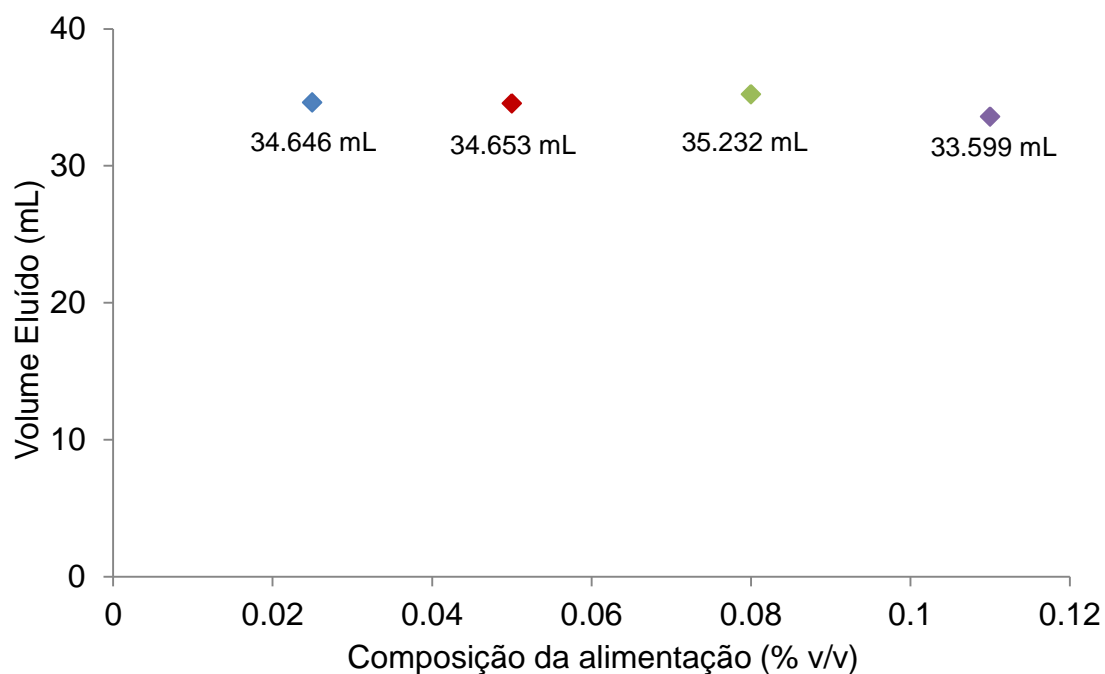


**Figura 28** resumo das experiências realizadas para injeções de 350  $\mu$ L com diferentes composições de n-heptano em líquido iônico. Composições de alimentação:  $\blacklozenge$  - 2.5% (v/v);  $\blacklozenge$  - 5.0% (v/v);  $\blacklozenge$  - 7.5% (v/v);  $\blacklozenge$  - 10% (v/v);  $\blacklozenge$  - 2.5% (v/v), não representada na figura 27;  $\blacklozenge$  - 8.0% (v/v) não representada na figura 27.

## 3.4.2 Pulsos de tolueno



**Figura 29** sobreposição das experiências realizadas para injeções de 350  $\mu\text{L}$  com diferentes composições de tolueno em líquido iônico. Composições de alimentação:  $\blacklozenge$  2.5% (v/v);  $\blacklozenge$  5.0% (v/v);  $\blacklozenge$  8.0% (v/v);  $\blacklozenge$  11% (v/v);



**Figura 30** resumo das experiências realizadas para injeções de 350  $\mu\text{L}$  com diferentes composições de n-heptano em líquido iônico. Composições de alimentação:  $\blacklozenge$  2.5% (v/v);  $\blacklozenge$  5.0% (v/v);  $\blacklozenge$  8.0% (v/v);  $\blacklozenge$  11% (v/v);

### 3.5 Parâmetros cromatográficos e cálculo da constante de Henry

Através das experiências realizadas é possível calcular parâmetros cromatográficos, como o número de pratos teóricos, o tempo de retenção, o factor de assimetria e estimar as constantes de Henry para o sistema em estudo. Para tal, realizou-se um ajuste automatizado dos pulsos experimentais utilizando o *software* peakfit através. Os resultados apresentam-se nas tabelas seguintes:

**Tabela 9** Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com n-heptano para o sistema sílica-gel/benzeno

Composição (% v/v)	Volume de eluição ( $V_E$ )	1º momento ( $\mu_1$ )	Largura do pico a meia altura ( $w_{1/2}$ )	Factor de assimetria	2º momento ( $\mu_2$ )
5.0%	30.69	31.33	3.39	1.86	3.58

**Tabela 10** Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com n-heptano para o sistema sílica-gel/líquido inónico.

Composição (% v/v)	Volume de eluição ( $V_E$ )	1º momento ( $\mu_1$ )	Largura do pico a meia altura ( $w_{1/2}$ )	Factor de assimetria	2º momento ( $\mu_2$ )
2.5	36.60	37.37	3.28	1.74	4.52
5	37.43	38.10	3.45	1.71	3.65
7.5	36.97	37.65	3.45	1.71	3.67
10	36.53	36.72	4.50	1.16	3.98

**Tabela 11** Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com tolueno para o sistema sílica gel/benzeno.

Composição (% v/v)	Volume de eluição ( $V_E$ )	1º momento ( $\mu_1$ )	Largura do pico a meia altura ( $w_{1/2}$ )	Factor de assimetria	2º momento ( $\mu_2$ )
5.0%	34.40	35.05	2.83	1.70	3.69

**Tabela 12** Parâmetros cromatográficos retirados a partir das experiências em pulso com tolueno para o sistema sílica gel/líquido iônico.

Composição (% v/v)	Volume de eluição (V <sub>E</sub> )	1º momento (μ <sub>1</sub> )	Largura do pico a meia altura (w <sub>1/2</sub> )	Factor de assimetria	2º momento (μ <sub>2</sub> )
2.5	35.09	35.73	4.37	1.46	5.65
5.0	35.41	36.04	4.38	1.44	5.73
8.0	35.63	36.27	4.39	1.46	5.66
11.0	33.99	34.63	4.39	1.46	5.65

O cálculo do número de pratos teóricos (*N*) é feito através da relação expressa na eq. 3.1. A altura de coluna equivalente a um prato teórico, HETP, é dada por  $HETP = L/N$ , onde *L* é o comprimento da coluna. As tabelas 11 e 12 resumem os cálculos efectuados para ambos os solutos.

$$N = 5.55 \frac{t_R^2}{w_{1/2}^2} \quad (\text{eq.3.1})$$

**Tabela 13** Cálculo do número de pratos teóricos (*N*) e  $HETP = L/N$  para o sistema sílica-gel/benzeno com n-heptano.

Composição (% v/v)	Número de pratos teóricos (N)	HETP = L/N
5.0	474.4	0.015

**Tabela 14** Cálculo do número de pratos teóricos (*N*) e  $HETP = L/N$  para o sistema sílica-gel/líquido iônico com n-heptano.

Composição (% v/v)	Número de pratos teóricos (N)	HETP = L/N
2.5	718.5	0.013
5	677.7	0.014
7.5	659.7	0.014
10	370.0	0.025
Média (2.5-7.5)	685.3	0.014

**Tabela 15** Cálculo do número de pratos teóricos (N) e HETP =  $L/N$  para o sistema sílica-gel/benzeno com tolueno.

Composição (% v/v)	Número de pratos teóricos (N)	HETP = $L/N$
5.0%	558.0	0.013

**Tabela 16** Cálculo do número de pratos teóricos (N) e HETP =  $L/N$  para o sistema sílica-gel/líquido iônico com tolueno.

Composição (% v/v)	Número de pratos teóricos (N)	HETP = $L/N$
2.5	366.9	0.025
5.0	375.1	0.025
8.0	378.1	0.025
11.0	344.7	0.027
Média (2.5-8.0)	373.4	0.025

A constante de Henry,  $H$ , pode ser estimada para ambos os solutos, através do balanço

$$V_C[\epsilon c^{Feed} + (1 - \epsilon)Hc^{Feed}] = V_E c^{Feed} \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde  $V_C$  e  $V_E$  são o volume da coluna e o volume de eluição respectivamente,  $\epsilon$  é a porosidade total do leito, e  $c^{Feed}$  é a concentração de alimentação. Para a sílica-gel é comum obter-se uma porosidade total de leito da ordem de 0.67. Podemos assim através da equação 3.1 calcular uma constante de Henry para cada soluto; para tal, iremos assumir para cada soluto um  $V_E$  correspondente à média dos valores obtidos para cada soluto. A coluna utilizada para a medição de isotérmicas tem um diâmetro de 2.6 cm e uma altura de leito de 9.3 cm. O valor da constante de Henry calculada para cada soluto encontra-se descrito na tabela 13.

**Tabela 17** Valores calculados para a constante de Henry para cada soluto para o sistema sílica gel/benzeno.

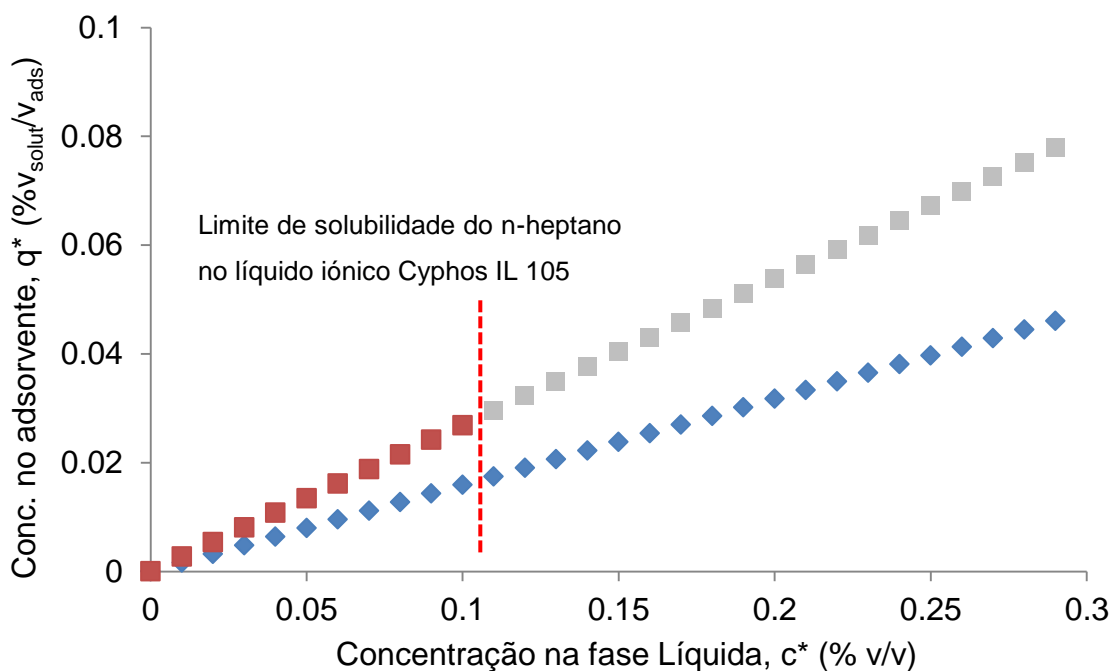
$H_{n\text{-heptano}}$	0.537
$H_{\text{tolueno}}$	0.267



**Tabela 18** Valores calculados para a constante de Henry para cada soluto para o sistema sílica gel/líquido iónico.

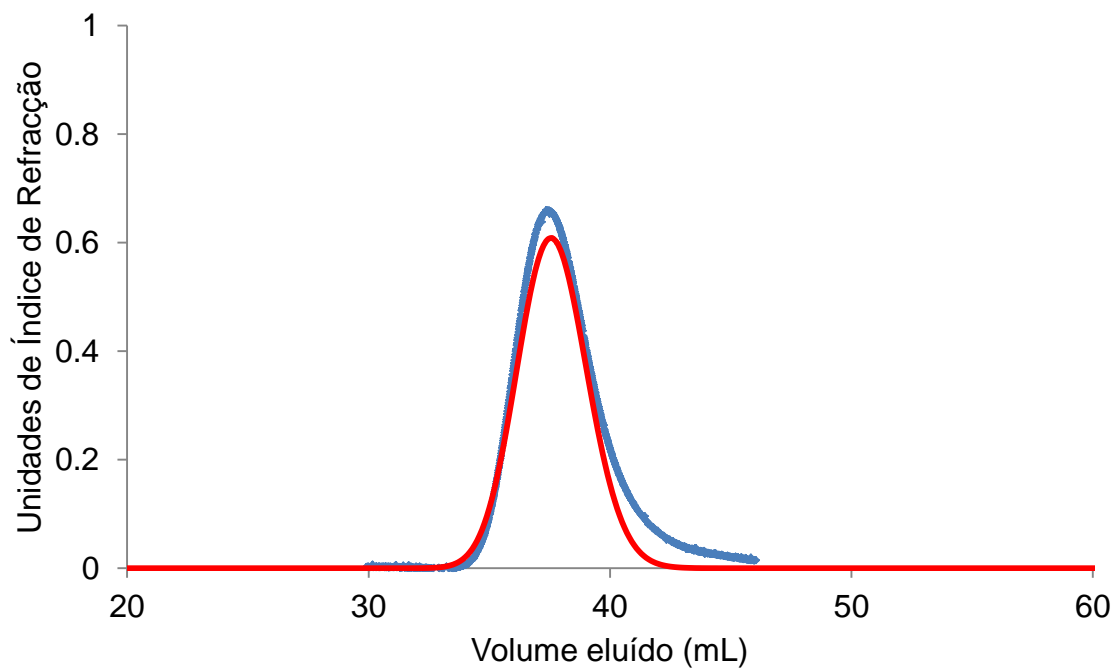
$H_{n\text{-heptano}}$	0.268
$H_{\text{tolueno}}$	0.158

Assumindo que a adsorção de ambos os solutos é linear podemos traçar o andamento das isotérmicas de adsorção.

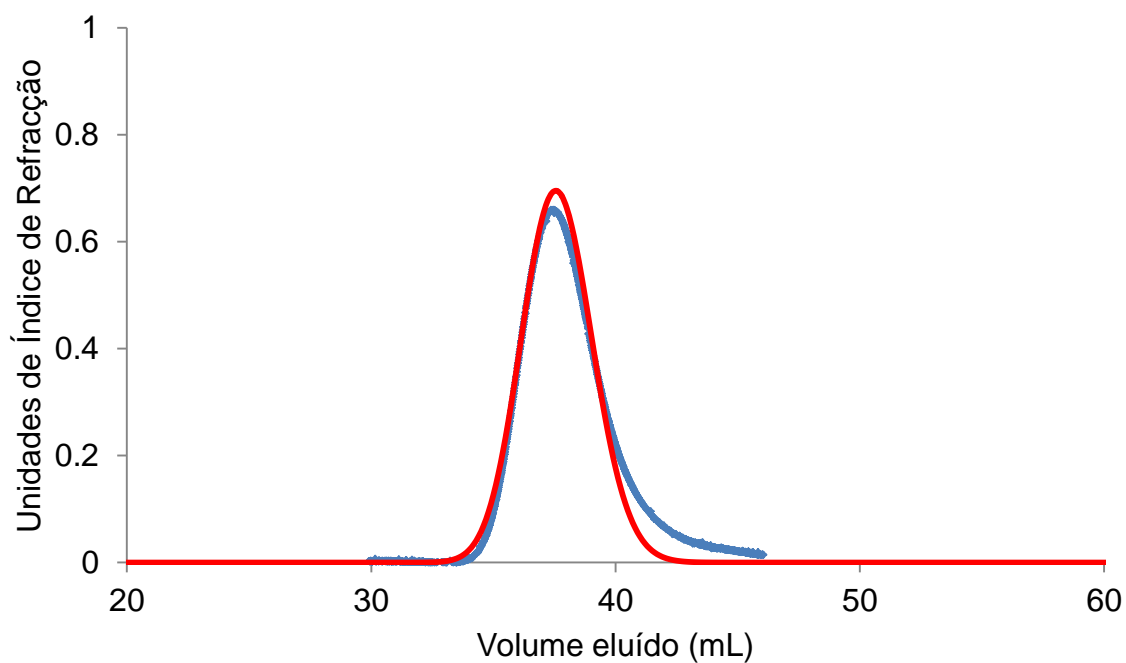
**Figura 31** isotérmicas de adsorção do n-heptano e tolueno no sistema sílica-gel/Líquido iónico. ◆ - n-heptano; ◆ - n-heptano gama de concentrações acima do limite de solubilidade; ◆ - tolueno.

### 3.4.3 Simulação das experiências efectuadas para os dois solutos

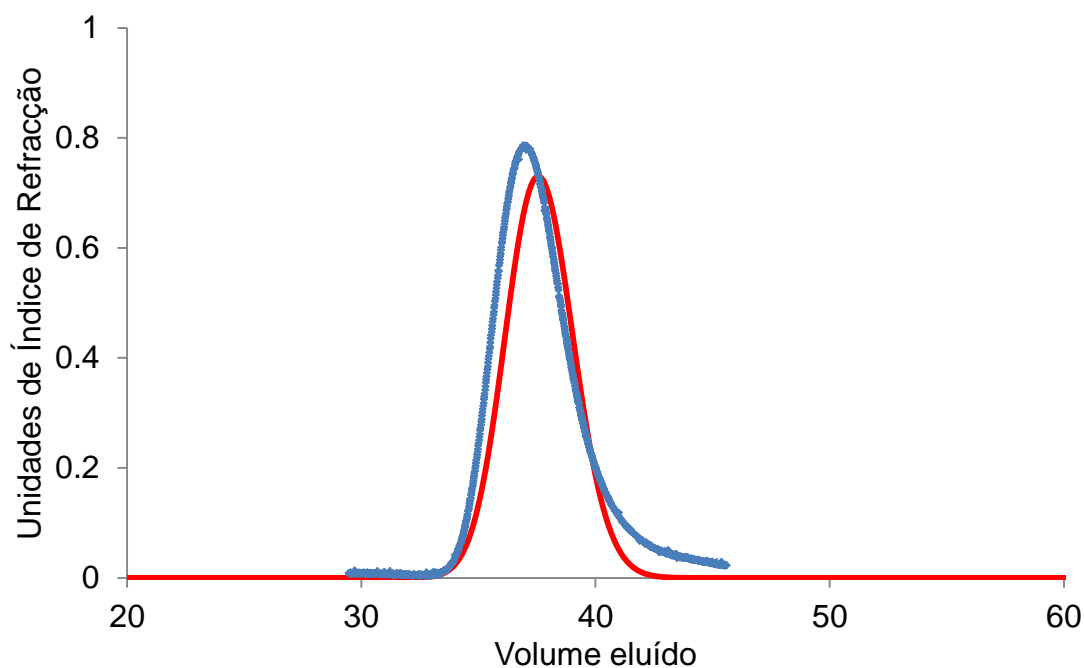
Através do modelo descrito na Introdução teórica desta dissertação podemos modelar as experiências realizadas. Para tal recorreu-se ao software gPROMS, cujo modelo encontra-se em anexo a esta tese. Assim, simularam-se as experiências em pulso realizadas para ambos os solutos. A série de gráficos apresentados a seguir pretende comparar as curvas obtidas por simulação às experimentais.



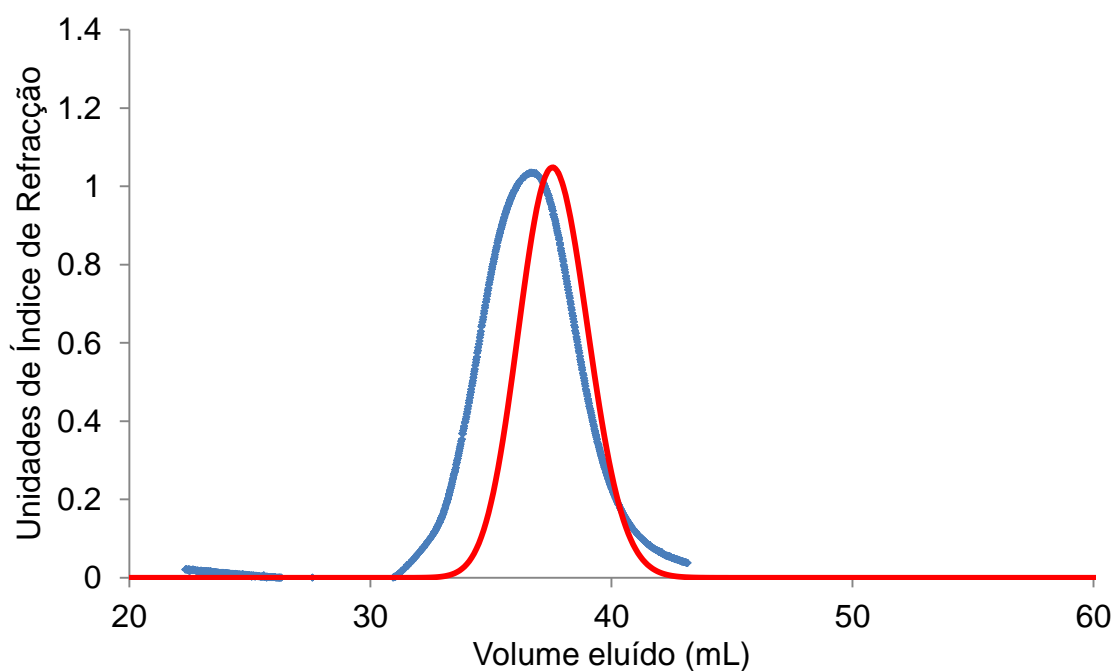
**Figura 32** simulação de uma experiência em pulso de 350µL com uma composição em n-heptano de 2.5% (v/v).  
◆ - curva experimental; - curva simulada.



**Figura 33** simulação de uma experiência em pulso de 350µL com uma composição em n-heptano de 5.0% (v/v).  
◆ - curva experimental; - curva simulada.

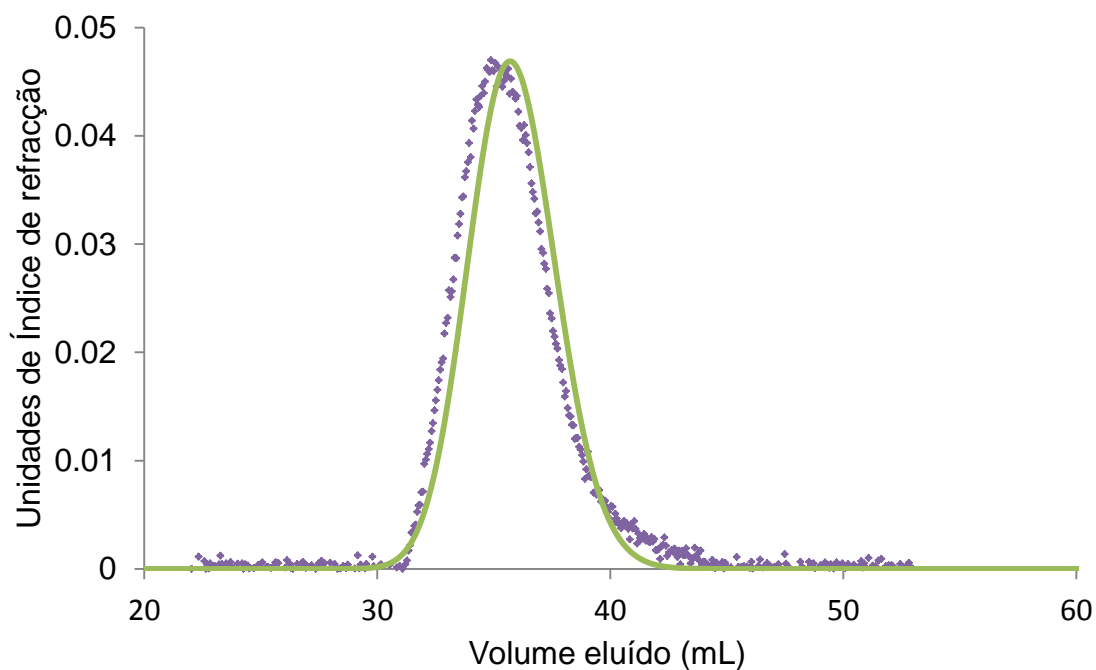


**Figura 34** simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em n-heptano de 7.5% (v/v).  
 ◆ - curva experimental; - curva simulada.

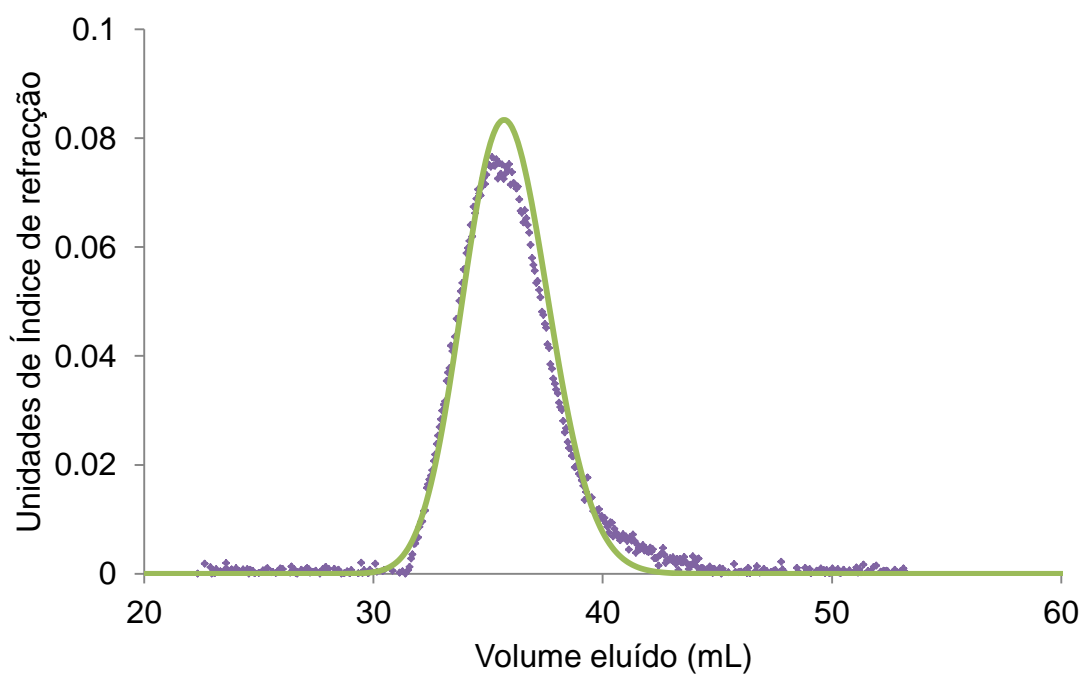


**Figura 35** simulação de uma experiência em pulso de 350 $\mu$ L com uma composição em n-heptano de 10.0%(v/v).  
 ◆ - curva experimental; - curva simulada.

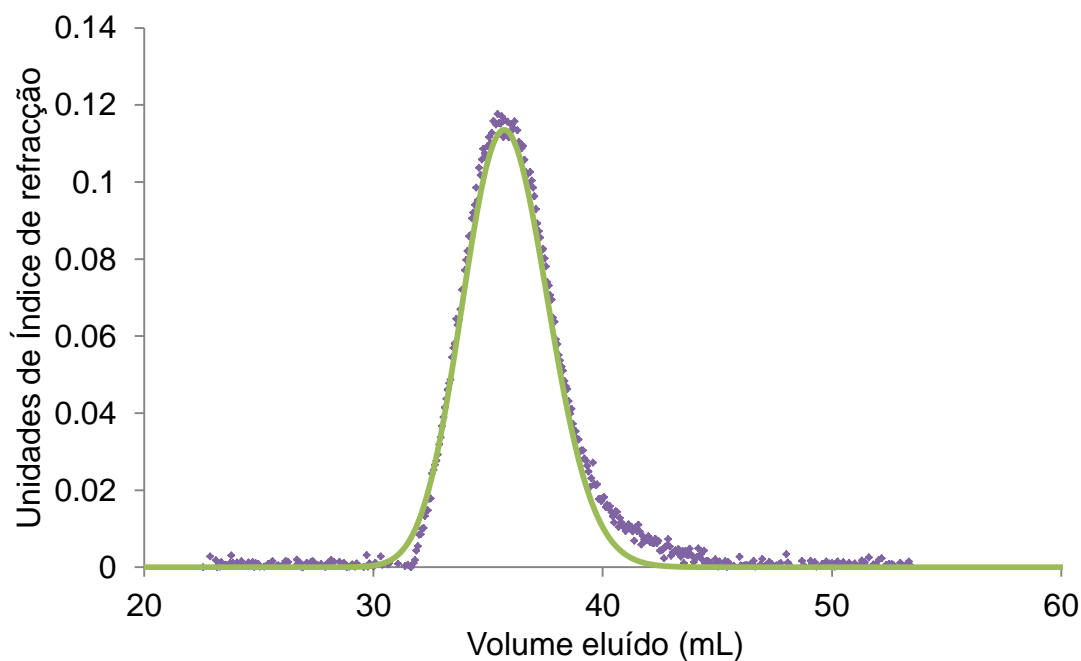
Como podemos ver através das figuras 32 a 36, o modelo proposto com uma isotérmica de adsorção linear prediz as curvas experimentais com alguma fidelidade, apenas se desviando para gamas mais elevadas de concentrações de n-heptano.



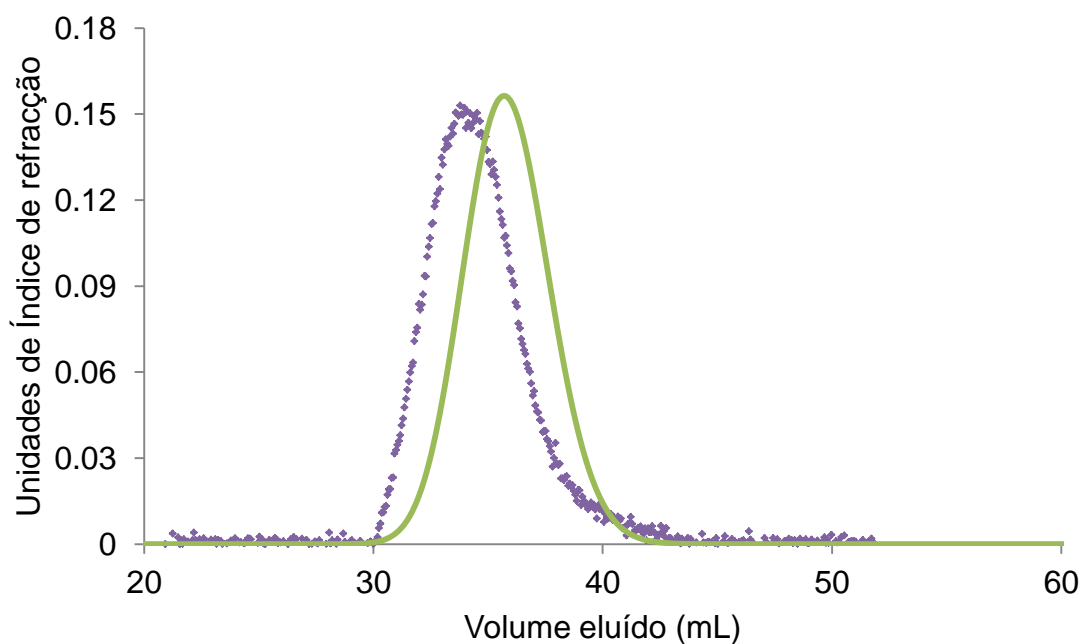
**Figura 36** simulação de uma experiência em pulso de 350µL com uma composição em tolueno de 2.5% (v/v).  
 ◆ - curva experimental; — curva simulada.



**Figura 37** simulação de uma experiência em pulso de 350µL com uma composição em tolueno de 5.0% (v/v).  
 ◆ - curva experimental; — curva simulada.



**Figura 38** simulação de uma experiência em pulso de 350µL com uma composição em tolueno de 8.0% (v/v).  
 ◆ - curva experimental; — curva simulada.



**Figura 39** simulação de uma experiência em pulso de 350µL com uma composição em tolueno de 11.0% (v/v).  
 ◆ - curva experimental; — curva simulada.

Como é demonstrado através das figuras 37 a 40, o modelo proposto com uma isotérmica de adsorção linear prediz as curvas experimentais com alguma fidelidade, apenas se desviando para gamas mais elevadas de concentrações de tolueno.

#### 4. Conclusões gerais

Neste trabalho realizaram-se experiências de adsorção em leito fixo de misturas de heptano/tolueno diluídas em benzeno ou líquido iónico dicianida tetradecil(trihexil) fosfónio (CYPHOS 105) com o objectivo de caracterizar o equilíbrio de adsorção dos dois solutos na presença destes dois solventes. Os adsorventes seleccionados foram zeólito 5A, na forma de pellets esféricas com diâmetro médio de 0.2 mm, e sílica gel com tamanho de partícula de 30  $\mu\text{m}$  e um diâmetro médio de poros de 60 Å. Monitorizaram-se os cromatogramas usando dois sensores ópticos — um espectrómetro de UV e um detector de índice de refacção — para determinação das concentrações individuais dos dois solutos à saída da coluna.

Não se observou separação dos dois solutos nas experiências com zeólito 5A, o que à partida não seria expectável. Os poros deste adsorvente são suficientemente largos para permitirem o acesso do alcano e bloquearem o acesso ao hidrocarboneto aromático. Assim, deveria ter-se observado um tempo de retenção mais elevado para o heptano do que para o tolueno. Na prática, ambos os solutos apresentaram o mesmo tempo de retenção. A aplicação da equação 3.1 com  $H = 0$  (ausência de adsorção por impedimento do acesso dos solutos ao volume microporoso do zeólito) aos volumes eluídos destas experiências, origina uma porosidade total  $\varepsilon = 0.61$  que é um valor razoável. De facto, supondo uma porosidade interparticular de 0.40 e uma porosidade da rede de macroporos da pellet de 0.35 obtém-se uma porosidade total (excluindo o volume microporoso) de  $0.4 + (1 - 0.4) \times 0.35 = 0.61$ . Pode assim concluir-se que nas experiências realizadas, a resistência à transferência de massa para o interior dos microporos do zeólito foi o factor limitante e impediu a adsorção de n-heptano.

Nas experiências com sílica gel observou-se separação de ambos os solutos usando o benzeno ou o líquido iónico como solventes. O n-heptano é mais retido do que o tolueno em ambos os casos. As constantes de Henry são mais elevadas quando o solvente é benzeno do que quando o solvente é o líquido iónico. Isto significa que o líquido iónico bloqueia mais sítios activos na superfície do adsorvente do que o benzeno. Os valores de HETP para adsorção de n-heptano ou tolueno numa fase móvel de benzeno são aproximadamente iguais o que indica que o efeito global das resistências à transferência de massa e dispersão hidrodinâmica é o mesmo para ambos os solutos. Quando o benzeno é substituído por líquido iónico, o valor de HETP para o n-heptano não se altera; no entanto, o valor de HETP para o tolueno praticamente duplica quando o benzeno é substituído pelo líquido iónico. Não temos uma explicação evidente para este resultado.

Os resultados apresentados sugerem que, do ponto de vista termodinâmico, o sistema sílica gel/líquido iónico é um sistema aceitável para a separação n-heptano/tolueno por leito móvel simulado. No entanto, a elevada viscosidade do líquido iónico à temperatura ambiente impede a operação do processo sem condicionamento de temperatura. A figura 10 mostra que o aumento da temperatura para 80°C reduz consideravelmente o valor da viscosidade dinâmica e consequentemente a perda de carga através das colunas.

## 5. Bibliografia

- [1] VAN WELL, W. J. M.; JÄNCHEN, J.; DE HAAN, J. W.; VAN SANTEN, R. A.; Adsorption of Linear Alkanes in the  $\alpha$ -Cages and  $\gamma$ -Cages of H-ZK-5 and K-ZK-51 J. Phys. Chem., 103, 1841-1853 (1999).
- [2] BOULICAUT, L.; BRANDANI S.; RUTHVEN, D. M.; Liquid Phase Sorption and Diffusion of Branched and Cyclic Hydrocarbons in Silicalite Microporous and Mesoporous Materials, 25, 81-93 (1998).
- [3] CHOUDHARY, V. R.; NAYAK, V. S.; CHOUDHARY, T. V.; Single-Component Sorption/Diffusion of Cyclic Compounds from Their Bulk Liquid Phase in H-ZSM-5 Zeolite Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1812-1818 (1997).
- [4] CAVALCANTE JR, C. L.; Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, T CAVA Sepa R 0001, 1998, 188p.
- [5] Henner Schmidt-Traub, Preparative Chromatography of fine chemicals and pharmaceutical agents, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [6] LUS, D. A., “Estudo de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado”. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFC, 2006.
- [7] CAMARGO, J.R., “Sistemas de Resfriamento Evaporativo-Adsorativo Aplicados ao Condicionamento de Ar. Tese de Doutorado”, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratingueta da UNESP, Guaratingueta, Brasil, 2003.
- [8] GUIOCHON, G et al. Fundamentals of Preparative and nonlinear chromatography. Elsevier, 2006.
- [9] RUTHEVEN, D.M.; CHING, C.B. Counter-Current and Simulated Counter – Current Adsorption Separation Processes. Chem.Eng.Sci., vol. 44, p. 1011-1038, 1989
- [10] KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI GIUSEPPE AND MORBIDELLI M. Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. Computers Chem. Eng., vol. 21, n. 6, p. 641- 6860,1997.
- [11] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc., 38, 2221-2295,1916.
- [12] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403, 1918.
- [13] Hamdaoui, o., Naffrechoux, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Journal of Hazardous Materials, 147, 381-394, 2007
- [14] RUTHVEN, D.M., “Principles of Adsorption Processes”. Wiley Interscience, New York, 1984.
- [15] <http://www.upo.es>
- [16] <http://www.izastructure.org/databases>
- [17] GEANKOPLIS, C. J. “Transport Processes and Unit Operations” – Ed Allynand Bacon, London, 1993

- [18] J. Giddings, Dynamics of Chromatography, M. Dekker, New York, NY, 1965.
- [19] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci. 5 (1956) 271.
- [20] P. Haarhoff, H. J. Van der Linde, Anal. Chem. 38 (1966) 573.
- [21] D. H. James, C. S. G. Phillips, J. Chem. Soc. (1954) 1066
- [22] G. Schay, G. Szekeley, Acta Chim. Hung. 5 (1954) 167.
- [23] D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, NY, 1984.
- [24] J. Jacobson, J. Frenz, Cs. Horvath, J. Chromatogr. 316 (1984) 53.
- [25] J.-X. Huang, C. Horvath, J. Chromatogr. 406 (1987) 275.
- [26] J.-X. Huang, C. Horvath, J. Chromatogr. 406 (1987) 285.
- [27] X. Liu, K. Kaczmarski, A. Cavazzini, P. Szabelski, D. Zhou, J. V. Horn, G. Guiochon, Biotechnol. Progr. 18 (2002) 796.
- [28] E. V. Dose, G. Guiochon, Anal. Chem. 62 (1990) 816.
- [29] J. Jonsson, P. Lovkvist, J. Chromatogr. 408 (1987) 1.
- [30] F. Gritti, G. Guiochon, Anal. Chem. 75 (2003) 5726.
- [31] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1048 (2004) 1.
- [32] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 995 (2003) 37.
- [33] F. Gritti, G. Guiochon, Anal. Chem. 76 (2004) 4779.
- [34] H. Kim, F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1049 (2004) 25.
- [35] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres; Pure Appl. Chem. , 2000, 72, 2275
- [36] M.F.J. Eusébio, Development of an universal interface for monitoring and control of chemical and biochemical processes, Ph.D. Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), Lisbon, 2006 (in Portuguese).



## ANEXO I

### MODEL col

#### PARAMETER

```
L as real # comprimento da coluna
d as real # diametro da coluna
A as real # area da seccao recta
Vc as real # volume de coluna
e as real # porosidade do leito
N as real # numero de pratos teoricos
F as real # racio entre fases
h as real # cte de henry
Qc as real #caudal volumétrico
```

#### DISTRIBUTION\_DOMAIN

```
axial as (0:1)
```

#### VARIABLE

```
c as distribution(axial) of conc #concentração
ci as conc #concentração à entrada
```

#### SET

```
A := 3.141593 * D^2 / 4 ;
Vc := A * L ;
F := (1-e)/e ;
```

#### EQUATION

```
# balanço material
for x:=0|+ to 1|- do
  (1+F*h)*$c(x)=Qc/Vc/e*(1/(2*N)*partial(c(x),axial,axial)- partial(c(x),axial));
end
```

#### #condições fronteira

```
partial( c(1) , axial ) = 0;
c(0) - partial( c(0) , axial) /(2*N) = ci ;
```

---

# **PROCESS op\_col**

UNIT

u as col

SET

within u do

L:=9.3;

d:=2.6;

e:=0.67; #porosidade sílica-gel

#e:=0.50; #porosidade zeolito 5A

N:=685; #número pratos teóricos para n-hep em sílica-gel/IL

#N:=366; #número pratos teóricos para tol em sílica-gel/IL

h:=0.268726393; #cte henry para n-hep em sílica-gel/IL

#h:=0.158714033; #cte henry para n-hep em sílica-gel/IL

Qc:=1.0;

axial := [ocfem , 3 ,100 ] ;

end

ASSIGN

within u do

ci := 0.0 ;

end

INITIAL

within u do

c(0|+:1|- ) = 0.0 ;

end

SCHEDULE

sequence

reset

u.ci :=0.05 ; # conc de alimentação

end

continue for 0.350 # volume do Loop

reset

u.ci :=0.0 ;

end

continue for 60

end

---